NOTICE

SUR LES

TITRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. G. ANDRÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PROFESSEUR A L'INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE

PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1907

NOTICE

SUR LES

TITRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. G. ANDRÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PROFESSEUR A L'INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE

PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2
—
1907

TITRES, GRADES ET FONCTIONS

1873. BACHELIER ÈS LETTRES
1875. BACHELIER ÈS SCIENCES
1877. LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
1879-1881. PRÉPARATEUR D'HISTOIRE NATURELLE A L'ÉCOLE PRATIQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
1880. DOCTEUR EN MÉDECINE
1881. PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE M. BERTHELOT AU COLLÈGE DE FRANCE
1884. DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
1885. CHEF DES TRAVAUX A LA STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
1892. PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
1895-96. PROFESSEUR REMPLAÇANT AU COLLÈGE DE FRANCE
1897. PROFESSEUR DE CHIMIE AGRICOLE A L'INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE

1881. LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
1894. LAURÉAT DE LA SOCIÉTÉ NATIONALE D'AGRICULTURE DE FRANCE (MÉDAILLE D'OR)
1898. LAURÉAT DE L'INSTITUT (PRIX SAINTOUR)
1906. LAURÉAT DE L'INSTITUT (PRIX HOULLEVIGUE)

1899. CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ NATIONALE D'AGRICULTURE DE FRANCE
1891-1894-1895. PRÉSENTÉ EN TROISIÈME LIGNE POUR UNE PLACE VACANTE DANS LA SECTION DE PHYSIQUE ET CHIMIE MÉDICALES A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
1897. PRÉSENTÉ EN SECONDE LIGNE POUR UNE PLACE VACANTE DANS LA SECTION DE PHYSIQUE ET CHIMIE MÉDICALES A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
1903 ET 1904. PRÉSENTÉ EN SECONDE LIGNE POUR UNE PLACE VACANTE DANS LA SECTION D'ÉCONOMIE RURALE A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

1889. OFFICIER D'ACADÉMIE
1895. CHEVALIER DU MÉRITE AGRICOLE

LISTE CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX DE M. G. ANDRÉ

1880

1. *De la respiration végétale dans ses rapports avec l'hygiène.* Thèse pour le Doctorat en médecine. Paris.

1881

2. Sur la chaleur de formation de l'oxychlorure de calcium. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, XCII, 1452.
3. Sur les oxychlorures de strontium et de baryum. *Compt. rend.*, XCIII, 58.

1882

4. Sur les oxychlorures de magnésium. *Compt. rend.*, XCIV, 444.
5. Sur les chlorures de zinc ammoniacaux. *Compt. rend.*, XCIV, 963.
6. Sur les oxychlorures de zinc. *Compt. rend.*, XCIV, 1524.

1883

7. Sur les chlorures de plomb et d'ammoniaque et les oxychlorures de plomb. *Compt. rend.*, XCVI, 435.
8. Sur les bromures ammoniacaux et les oxybromures de zinc. *Compt. rend.*, XCVI, 703.
9. Sur quelques sels doubles de plomb. *Compt. rend.*, XCVI, 1502.
10. Sur la chaleur de formation de quelques oxychlorures et oxybromures de plomb. *Compt. rend.*, XCVI, 1302.

1884

11. Sur la chaleur de formation des oxychlorures de mercure. *Compt. rend.*, XCVIII, 298.
12. Sur la chaleur de formation des oxybromures de mercure. *Compt. rend.*, XCVIII, 515.
13. Sur l'oxychlorure de baryum. *Compt. rend.*, XCVIII, 572.
14. Étude chimique et thermique de quelques oxychlorures métalliques. *Ann. chim. phys.* (6), III, 66.
15. Recherches sur la végétation ; études sur la formation des azolates (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 355.

16. Recherches sur la marche de la végétation dans les plantes annuelles ; principes hydrocarbonés (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 403.
17. Recherches sur la marche générale de la végétation dans une plante annuelle ; principes azotés et matières minérales (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 428.
18. Sur la marche générale de la végétation dans les plantes annuelles. Amarantacées (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 493.
19. Végétation des Amarantacées. Répartition des principes fondamentaux (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 518.
20. Les azotates dans les plantes aux diverses périodes de la végétation (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 550.
21. Les azotates dans les différentes parties des plantes (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 591.
22. Sur la formation du salpêtre dans les végétaux (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 683.
23. Observation sur la réclamation de priorité faite par M. Le Play relativement à la formation du nitrate de potasse dans la végétation (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, XCIX, 949.

1885

24. Sur les sulfates de zinc ammoniacaux et sur la séparation en deux couches d'une solution purement aqueuse. *Compt. rend.*, C, 241.
25. Sur quelques azotates basiques et ammoniacaux. *Compt. rend.*, C, 639.
26. Sur le sulfate de cuivre ammoniacal et sur un sulfate basique de cuivre. *Compt. rend.*, C, 1138.
27. Sur les carbonates dans les plantes vivantes (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CI, 23.
28. Sur l'acide oxalique dans la végétation. Méthodes d'analyse (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CI, 354.

1886

29. Sur les quelques combinaisons de l'acétamide avec les chlorures métalliques *Compt. rend.*, CII, 115.
30. Action de l'ammoniaque et de l'eau sur le chloroforme. *Compt. rend.*, CII, 553.
31. Action de l'eau et de l'ammoniaque sur le chlorure de méthylène. *Compt. rend.*, CII, 1474.
32. Observations relatives à la proportion et au dosage de l'ammoniaque dans le sol (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 954.
33. Sur les matières azotées contenues dans l'eau de pluie (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 957.
34. Sur la formation de l'acide oxalique dans la végétation (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 996.
35. Sur la formation de l'acide oxalique dans la végétation (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 1043.
36. Observations relatives au dosage de l'ammoniaque dans le sol (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 1089.
37. Nouvelles observations sur l'ammoniaque dans les sols (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CII, 1286.

38. L'ammoniaque dans les sols (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CII, 1428.
39. Sur le déplacement de l'ammoniaque par les autres hasea et sur son dosage (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 184.
40. Sur le déplacement de l'ammoniaque par les autres bases et sur son dosage dans les terres (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 297.
41. Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec (en commun avee M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 665.
42. Recherches sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 716.
43. Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau et les acides étendus (en eommun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 1051.
44. Sur les principes azotés de la terre végétale (en commun avee M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIII, 1101.

1887

45. Action de l'oxyde de plomb sur quelques chlorures dissous. *Compt. rend.*, CIV, 359.
46. Aetion de l'oxyde de mercure sur quelques chlorures dissous. *Compt. rend.*, CIV, 431.
47. Sur quelques combinaisons ammoniacales du chlorure de cadmium. *Compt. rend.*, CIV, 908.
48. Sur quelques combinaisons ammoniaeales du sulfate et de l'azotate de cadmium *Compt. rend.*, CIV, 987.
49. Recherches sur l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CIV, 1219.
50. Sur l'état de la potasse dans les plantes, le terreau et la terre végétale et sur son dosage. Terre végétale (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CV, 833.
51. Sur l'état de la potasse dans les plantes et le terreau et sur son dosage (en commun avec M. BERTHELOT) *Compt. rend.*, CV, 911.
52. Sur l'état du soufre et du phosphore dans les plantes, la terre et le terreau et sur son dosage (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CV, 1217.

1888

53. Action de eertains oxydes sur les eblorures de zinc et de manganèse dissous. *Compt. rend.*, CVI, 854.
54. Sur quelques combinaisons ammoniacales des sels de nickel. *Compt. rend.*, CVI, 936.
55. Sur le phosphore et l'acide pbosphorique dans la végétation (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CVI, 71.
56. Sur l'absorption des matières salines par les végétaux. Sulfate de potasse (en eommun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CVI, 801.
57. Sur l'absorption des matières salines par les végétaux. Acétate et azotate de potasse (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CVI, 902.
58. Remarques sur le dosage de l'azote dans la terre végétale (en eommun avee M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CVII, 207.
59. Nouvelles expériences sur le dosage de l'azote dans lea terres végétales (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CVII, 812.

1889

60-61. Sur quelques réactions des chlorures ammoniés de mercure. *Compt. rend.*, CVIII, 233 et 290.

62-63. Sur quelques modes de production des chlorures ammoniés de mercure. *Compt. rend.*, CVIII, 1108 et 1164.

1890

64. Sur la chaleur de formation et sur la réaction de l'hydroxylamine (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CX, 830.

65. Sur la chaleur de formation et de combustion de divers principes azotés dérivés des matières albuminoïdes (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CX, 884.

66. Chaleur de combustion des principaux composés azotés contenus dans les êtres vivants et son rôle dans la production de la chaleur animale (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CX, 925.

1891

67. Sur la préparation et la réaction des chlorures ammoniacaux de mercure. *Compt. rend.*, CXII, 859.

68. Sur quelques composés formés par le chlorure mercurique. *Compt. rend.*, CXII, 995.

69. Sur le dosage des matières minérales contenues dans la terre végétale, et sur leur rôle en agriculture (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 117.

70. Sur la présence et sur le rôle du soufre dans les végétaux (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 122.

71. Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 189.

72. Sur l'odeur propre de la terre (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 598.

73. Recherches sur les substances humiques (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 916.

74. Recherches calorimétriques sur l'acide humique, dérivé du sucre (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXII, 1239.

75. Sur l'acide bismuthique. *Compt. rend.*, CXIII, 860.

1892

76. Sur quelques propriétés de l'acide bismuthique. *Compt. rend.*, CXIV, 359.

77. Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXIV, 41.

78. Quelques observations nouvelles sur le dosage du soufre dans la terre végétale et sur la nature des composés qu'il constitue (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXIV, 43.

79. Sur la silice dans les végétaux (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXIV, 257.

80. Sur la fermentation du sang (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXIV, 514.

1893

81. Sur les matières organiques constitutives du sol végétal (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXVI, 666.

1894

82. Études sur la formation de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes ; réactions purement chimiques (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXVIII, 45.
83. Études sur la formation de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes ; expériences faites à la température ordinaire avec le concours des actions biologiques (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXVIII, 104.
84. Sur l'existence, dans les végétaux, de principes dédoublables avec production d'acide carbonique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXIX.

1895

85. Sur la présence de l'alumine dans les plantes et sur sa répartition (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXX, 288.

1896

86. Recherches sur la volatilité de l'acide lévulique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIII, 341.
87. Sur les réactions exercées à froid entre l'acide phosphorique et l'éther en présence de l'eau. Coefficients de partage (en commun avec M. Berthelot). *Compt rend.*, CXXIII, 344.
88. Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides, spécialement à la production de l'acide lévulique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIII, 567.
89. Recherches sur l'arabinose (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIII, 625.
90. Recherches sur l'acide phosphorique. Dosage de l'acide pyrophosphorique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIII, 773.
91. Transformations de l'acide pyrophosphorique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIII, 776.

1897

92. Nouvelles recherches sur le dosage de l'acide pyrophosphorique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIV, 261.
93. Faits pour servir à l'histoire de l'acide métaphosphorique (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXXIV, 265.

94. Sur les transformations des sucres et sur l'acide lévulique (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CXXIV, 645.
95. Sur la façon dont se comporte, à la distillation, un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique. *Compt. rend.*, CXXV, 1187.

1898

96. Sur les combinaisons de la pyridine et de la triméthylamine avec les acides formique et acétique. *Compt. rend.*, CXXVI, 1105.
97. Sur quelques bases dérivées de la pipéridine. *Compt. rend.*, CXXVI, 1797.
98. Sur la constitution des matières humiques naturelles. *Compt. rend.*, CXXVII, 414.
99. Action de la chaux et du carbonate de calcium sur certaines matières humiques naturelles. *Compt. rend.*, CXXVII, 446.

1899

100. Nouvelles recherches sur les chaleurs de formation et de combustion de divers composés azotés et autres (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CXXVIII, 959.
101. Répartition du carbone dans les matières humiques. *Compt. rend.*, CXXVIII, 513.
102. Sur l'alcool furfurique. *Compt. rend.*, CXXVIII, 1035.
103. Sur l'évolution de la matière minérale pendant la germination. *Compt. rend.*, CXXIX, 1262.

1900

104. Remarques sur les transformations de la matière organique pendant la germination. *Compt. rend.*, CXXX, 728.
105. Étude de quelques transformations qui se produisent chez les plantes étiolées à l'obscurité. *Compt. rend.*, CXXX, 1198.
106. Action des acides sulfureux et sulfhydrique sur la pyridine. *Compt. rend.*, CXXX, 1714.
107. Sur les transformations chimiques qui se passent pendant l'évolution du bourgeon. *Compt. rend.*, CXXXI, 1222.

1901

108. Sur la migration des matières azotées et des matières ternaires dans les plantes annuelles. *Compt. rend.*, CXXXII, 1058.
109. Sur la migration des matières ternaires dans les plantes annuelles. *Compt. rend.*, CXXXII, 1131.
110. Observations sur les sels basiques renfermant plusieurs oxydes métalliques. *Compt. rend.*, CXXXII, 1563.
111. Sur les débuts de la germination et sur l'évolution du soufre et du phospore pendant cette période. *Compt. rend.*, CXXXII, 1577.
112. Remarques sur la formation des acides dans les végétaux (en commun avec M. BERTHELOT). *Compt. rend.*, CXXXII, 502.
113. Sur la nutrition de la plantule aux dépens de ses cotylédons. *Compt. rend.*, CXXXIII, 1011.

114. Études des variations de la matière organique pendant la germination. *Compt. rend.*, CXXXIII, 1229.

1902

115. Action de la température sur l'absorption minérale chez les plantea étiolées. *Compt. rend.*, CXXXIV, 668.
116. Sur les transformations des matières protéiques pendant la germination. *Compt. rend.*, CXXXIV, 995.
117. Sur les phénomènes de migration chez les plantes ligneuses. *Compt. rend.*, CXXXIV, 1514.
118. Sur la nature dea composés azotés qui existent dans le sol à différentes hauteurs. *Compt. rend.*, CXXXV, 1353.

1903

119. Sur les composés azotés que contient la terre arable. *Compt. rend.*, CXXXVI, 820.
120. Sur la nutrition dea plantes privées de leurs cotylédons. *Comp. rend.*, CXXXVI, 1401.
121. Comparaison entre les phénomènes de la nutrition chez les plantes pourvues ou non de leurs cotylédons. *Compt. rend.*, CXXXVI, 1571.
122. Recherches sur la nutrition des plantes étiolées. *Compt. rend.*, CXXXVII, 199.
123. Sur le développement des plantes grasses annuelles; étude des basea minérales. *Compt. rend.*, CXXXVII, 1272.

1904

124. Sur le développement des plantes grasses annuelles; étude de l'azote et des matières ternairea. *Compt. rend.*, CXXXVIII, 639.
125. Sur les variations que présente la composition des graines pendant leur maturation. *Compt. rend.*, CXXXVIII, 1510.
126. Étude sur la variation des matières minérales pendant la maturation des graines. *Compt. rend.*, CXXXVIII, 1712.
127. Développement de la matière organique chez les graines pendant leur maturation. *Compt. rend.*, CXXXIX, 805.

1905

128. Sur les transformationa des matières azotées chez les grainea en voie de maturation. *Compt. rend.*, CXL, 1417.
129. Sur les variations simultanées des acides organiques chez quelquea plantea grasses. *Compt. rend.*, CXL, 1708.

1906

130. Sur la composition des liquides qui circulent dans le végétal; variations de l'azote dans les feuilles. *Compt. rend.*, CXLII, 106.
131. Sur les variations de l'acide phosphorique et de l'azote dans le suc des feuilles de certains végétaux. *Compt. rend.*, CXLII, 226.

132. Recherches sur quelques métaux et minerais trouvés dans les fouilles du Tell de l'Acropole de Suse, en Perse (en commun avec M. Berthelot). *Compt. rend.*, CXLII, 473.
133. Étude des variations de l'azote et de l'acide phosphorique dans les sucs d'une plante grasse. *Compt. rend.*, CXLII, 902.
134. Sur la composition des sucs végétaux extraits des racines. *Compt. rend.*, CXLIII, 972.

1907

135. Sur la composition des sucs végétaux extraits des tiges et des feuilles. *Compt. rend.*, CXLIV, 276.
136. Sur la migration des principes solubles dans le végétal. *Compt. rend.*, CXLIV, 383.

INTRODUCTION

Les problèmes que soulève l'étude de la nutritition des végétaux sont très nombreux, et l'on ne saurait méconnaître les liens étroits qui existent entre le chimisme végétal et le chimisme animal.

Les conditions dans lesquelles s'effectue l'évolution de la plante, la connaissance des ressources que celle-ci fournit à l'alimentation, les lois qui régissent la production végétale, sont autant de questions qui intéressent au plus haut point le physiologiste, le médecin et l'agriculteur.

J'ai eu la bonne fortune de pouvoir me consacrer, il y a plus de vingt ans, à l'étude de la physiologie et de la chimie des végétaux, grâce à la création, en 1883, de la station de chimie végétale de Meudon, annexée à la chaire de chimie organique du Collège de France, dont le titulaire était mon illustre Maître, M. Berthelot.

Pendant quinze ans (1884-1898), M. Berthelot a bien voulu m'associer à ses travaux ; j'ai été son collaborateur dans un très grand nombre de recherches appartenant presque toutes au domaine de la chimie des plantes et à celui de leur support naturel, le sol. Je rappellerai, dans la seconde partie de cette notice, les publications auxquelles j'ai collaboré à cet égard.

Engagé dans cette voie, je n'ai cessé, depuis dix ans, de travailler pour mon compte personnel dans le même sens.

Voici quelle a été l'orientation de mes recherches.

Parmi les sources de l'azote offertes aux végétaux par le sol, il en est une, et la plus abondante, dont la nature est inconnue : c'est celle de l'azote organique, assemblage complexe des résidus antérieurs de la vie végétale désignés le plus souvent sous le nom de *matières humiques*. Ce sujet, dont j'avais eu l'occasion de m'occuper plusieurs fois au cours de travaux publiés en collaboration avec M. Berthelot, me paraît pré-

senter un grand intérêt, non seulement en raison du profit que tirent la plupart des végétaux de la nitrification ultérieure de cet azote organique, mais surtout lorsque l'on songe qu'un nombre considérable de plantes vivant dans les sols dits *acides* (tourbières, terres de bruyère) ne prennent au sol l'azote dont elles ont besoin que sous cette forme complexe d'azote organique, de nature encore indéterminée, grâce à la présence sur leurs racines de champignons symbiotes.

Cette question de la constitution des matières humiques a longuement attiré mon attention.

J'ai étudié ensuite les relations qui existent entre le milieu minéral dans lequel croissent les végétaux et la production concomitante de la matière organique ; les rapports intimes entre l'azote et l'acide phosphorique ont été l'objet, de ma part, de recherches spéciales. J'ai examiné, de préférence, les débuts mêmes de la vie de la plante : autrement dit, la période germinative. Réciproquement, je me suis occupé de la façon dont la graine emmagasinait, lors de sa formation, ses réserves nutritives.

La migration des matières minérales et organiques, c'est-à-dire le transport de ces matières du lieu où elles sont élaborées jusque dans l'ovule ou dans les organes souterrains de réserve, joue un rôle de premier ordre dans les phénomènes d'accroissement et de maturation. Ces phénomènes de migration, je les ai suivis chez la plante annuelle et chez la plante vivace.

Un végétal renferme toujours de grandes quantités d'eau tenant en dissolution des substances salines, des hydrates de carbone, des matières azotées. J'ai étudié la nature des dissolutions que l'on peut extraire du végétal, réduit préalablement en pulpe et soumis à une pression convenable. Cette façon d'opérer permet de connaître, sans l'intervention d'aucun réactif capable de les modifier, la composition et la concentration des sucs des divers organes à chaque période de la vie de la plante, ainsi que les lois de leurs variations.

La chimie appliquée à la physiologie végétale n'est pas la seule partie de cette science à laquelle j'ai consacré mes efforts. Je me suis, au début de ma carrière, livré à des études de chimie pure, concernant la préparation, les propriétés, la chaleur de formation de certains sels basiques et ammoniacaux. Je mentionnerai également, dans le cours de cette notice, diverses autres questions de chimie générale dont je me suis occupé. J'estime qu'il est nécessaire à celui qui veut aborder les pro-

blèmes, toujours si compliqués, de la chimie physiologique de connaître d'abord la base même des connaissances chimiques, c'est-à-dire l'analyse, et de porter son attention en premier lieu et de raisonner sur des composés minéraux ou organiques bien définis.

J'exposerai successivement dans cette notice :

1° Mes travaux de chimie appliquée à la physiologie végétale ;

2° Mes travaux de chimie minérale et organique ;

3° Les travaux de chimie agricole et de chimie générale que j'ai effectués en collaboration avec M. Berthelot.

I. — TRAVAUX DE CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE DES VÉGÉTAUX

J'exposerai mes travaux de chimie appliquée à la physiologie des végétaux dans l'ordre suivant : 1° Constitution des matières humiques naturelles ; 2° Évolution de la matière minérale et organique pendant la germination ; 3° Maturation des graines ; 4° Étude sur l'étiolement des plantes ; 5° Migration des matières minérales et organiques chez les plantes annuelles et vivaces ; 6° Etude du développement des plantes grasses annuelles ; 7° Composition des liquides qui circulent dans le végétal.

§ 1. — CONSTITUTION DES MATIÈRES HUMIQUES NATURELLES

Sur la constitution des matières humiques naturelles. — *Compt. rend.* (1898), CXXVII, 414.

Action de la chaux et du carbonate de calcium sur certaines matières humiques naturelles. — *Compt. rend.* (1898), CXXVII, 446.

Répartition du carbone dans les matières humiques. — *Compt. rend.* (1899), CXXVIII, 513.

Sur la constitution des matières humiques nsturelles. — *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 497 (1899).

Sur la nature des composés azotés qui existent dans le sol à diffé rentes hauteurs. — *Compt. rend.* (1902), CXXXV, 1353.

Sur les composés azotés que contient la terre arable. — *Compt. rend.* (1903), CXXXVI, 820.

La connaissance de la constitution des matières humiques qui font partie intégrante de tous les sols arables est encore peu avancée. Ces matières, contenant à la fois du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et des substances salines, proviennent de la décomposition

lente des végétaux à la suite d'une série de phénomènes d'ordre chimique et d'ordre microbien. Leurs formes sont évidemment multiples et d'autant plus complexes que la décomposition des substances végétales qui leur donnent naissance est moins avancée.

L'azote que contient cette matière humique est la source de l'azote nitrique à laquelle puisent la grande majorité des végétaux. Or, chaque année, il n'y a qu'une minime portion de cette matière qui présente un état de simplification assez grand pour devenir la proie des organismes producteurs d'ammoniaque, puis d'acide nitrique.

Il ne semble pas que l'étude de sa constitution ait été abordée systématiquement avant les travaux de MM. Berthelot et André. Ces auteurs ont montré, dans deux mémoires dont il sera question ultérieurement, que si on traite la terre végétale par des acides ou des alcalis étendus — en suivant une marche analogue à celle qui a servi à déterminer la nature des nombreux produits albuminoïdes tirés du règne animal — on arrive à solubiliser peu à peu, c'est-à-dire à simplifier cette matière azotée, laquelle fournit, suivant les conditions de temps, de chauffage, de concentration des réactifs, des doses d'azote ammoniacal plus ou moins notables. La matière azotée du sol se comporte donc *comme un amide complexe.*

Cette notion est absolument capitale : elle rapproche, au point de vue de leur constitution, la matière azotée du sol de la matière albuminoïde végétale et de la matière albuminoïde animale.

J'ai pris pour types un certain nombre de matières humiques naturelles, contenues dans différents sols, tourbe, terreau de plantes, terre de bruyère, terre végétale en bon état de culture, et, pour rendre les résultats essentiellement comparables, j'ai traité des poids connus de ces divers échantillons, pendant quinze heures au bain-marie à 100°, par 20 fois autant de potasse (K^2O) ou d'acide chlorhydrique (HCl) qu'il y avait d'azote total dans le poids des matières mises en œuvre ; l'alcali et l'acide étant dissous dans 30 fois leur poids d'eau.

J'ai exécuté également quelques expériences avec la chaux et le carbonate calcique dans les mêmes conditions de concentration que ci-dessus ; j'ai aussi opéré en présence de l'eau seule.

La conclusion qui résulte de ces recherches est que l'azote de toutes ces matières humiques existe sous des formes essentiellement variables d'un échantillon à l'autre.

Dans les expériences exécutées en présence de la potasse, on a fait

circuler un courant lent d'hydrogène pour entraîner l'ammoniaque qui se dégage pendant la réaction et que l'on a recueillie dans un acide titré.

L'azote a été dosé sous quatre formes : azote volatilisé sous forme d'ammoniaque, azote dans la matière demeurant insoluble après lavage à l'eau jusqu'à absence d'alcalinité, azote entré en dissolution dans la liqueur alcaline : 1° demeurant dissous quand on neutralise par un acide ; 2° azote se précipitant avec la matière noire par suite de l'addition de l'acide.

Dans le traitement par l'acide chlorhydrique, l'azote a été dosé sous trois formes : azote dans la matière restant insoluble après lavage à l'eau, azote entré en dissolution dans la liqueur acide : 1° dégageable sous forme d'ammoniaque à l'ébullition, après neutralisation exacte par la potasse et addition de magnésie ; 2° azote demeurant dissous à l'état d'azote amidé.

Quand on compare la somme de l'azote obtenu dans les différentes portions que je viens de définir à l'azote total de la matière employée dans l'expérience, on retrouve, en moyenne, plus de 99 p. 100 de l'azote initial, ce qui prouve que celui-ci ne s'est dégagé, dans les divers traitements, ni sous forme gazeuse, ni sous une forme inaccessible aux dosages.

La richesse initiale en azote total des divers échantillons que j'ai étudiés était fort différente. Elle s'élevait, pour 1 kilogramme de matière sèche, aux chiffres suivants : tourbe, 22 gr. 15 ; terreau, 15 gr. 74 ; terre de bruyère, 2 gr. 70 ; terre végétale, 2 gr. 06.

Les nombres que j'ai obtenus, en ce qui concerne la répartition de l'azote dans les traitements alcalin et acide décrits plus haut de mes divers échantillons, conduisent aux remarques suivantes :

1° *Traitement initial par la potasse*. — L'ammoniaque volatilisée dans le cours de ce traitement s'élève à un sixième environ de l'azote total dans la tourbe ; cette quantité est un peu moindre dans le terreau, moindre encore dans la terre de bruyère et la terre végétale. La matière azotée semble donc, partiellement au moins, plus voisine de l'état amidé dans la tourbe et le terreau que dans les deux autres échantillons. On retrouve encore la même progression que celle que je viens de signaler lorsqu'on examine les chiffres qui représentent l'azote solubilisé. En totalisant ces chiffres pour chacun des quatre échantillons, on trouve qu'il a été solubilisé respectivement, sur 100 parties de l'azote initial,

dans la tourbe, le terreau, la terre de bruyère, la terre végétale : 79,19; 76,91; 74,84; 72,95.

Mais si on différencie, ainsi que je l'ai fait, cet azote soluble en azote précipitable de sa solution alcaline avec la matière humique au moyen des acides et azote demeurant soluble après ce traitement, on trouve que cette dernière portion de l'azote — qui représente en réalité de l'azote amidé à un grand degré de simplification — est plus abondante dans le terreau et la terre végétale que dans la tourbe et la terre de bruyère qualifiées de *sols acides*.

2° *Traitement par l'acide chlorhydrique de la matière insoluble dans la potasse.* — Ce traitement montre que, dans le cas de la terre végétale, il existe une résistance relative à la solubilisation de l'azote que la potasse n'a pas attaqué, plus grande que dans les autres échantillons. En effet, l'acide chlorhydrique, agissant sur le résidu insoluble, n'a solubilisé que 12,17 p. 100 de l'azote résiduel, au lieu de 15,36 et 19,16 de l'azote dans le cas du terreau et de la terre de bruyère.

3° *Traitement initial par l'acide chlorhydrique.* — Cet acide ne solubilise pas dans le même ordre que la potasse l'azote des différents échantillons, ce qui traduit immédiatement la nature différente des amides complexes contenus dans ceux-ci. La matière azotée de la terre de bruyère est plus attaquable que celle du terreau, celle-ci plus attaquable que celle de la tourbe. La dose d'azote que l'on peut dégager du liquide chlorhydrique sous forme d'ammoniaque par ébullition avec la magnésie est toujours notablement plus faible, sauf dans le cas de la terre végétale, que celle qui s'est directement volatilisée sous l'influence de la potasse dans le traitement 1.

Quant à l'azote qui demeure insoluble après le traitement acide, sa dose est bien plus considérable que dans le traitement par la potasse.

4° *Traitement par la potasse de la matière restée insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — Les chiffres obtenus montrent que la constitution des corps azotés demeurant dans ce résidu diffère, en général, de celle des corps azotés qui existaient dans la matière primitive. L'azote éliminé sous forme volatile d'ammoniaque est toujours en proportion moindre que dans l'attaque de la matière initiale par la potasse, mais l'ordre est le même : la tourbe donne plus d'ammoniaque que le terreau, celui-ci plus que la terre de bruyère, celle-ci plus que la terre végétale.

Mais, en somme, on arrive par cette seconde voie (attaque à l'acide, puis à l'alcali) à solubiliser à peu près autant d'azote qu'en effectuant

l'attaque dans l'ordre inverse ; soit 96 p. 100 de l'azote total solubilisé dans le cas de la tourbe, 94 dans le cas du terreau, 95 et 91,5 dans le cas de la terre de bruyère, 91,3 et 89 dans le cas de la terre végétale.

5° *Traitements par la chaux, le carbonate calcique et l'eau seule.* — Ces essais ont été effectués, soit en chauffant pendant quinze heures au bain-marie à 100° les matières soumises à l'expérience avec de la chaux ou du carbonate de calcium, soit en laissant ces matières en contact pendant quatre-vingt-deux jours à la température ordinaire, avec agitation fréquente. Dans le premier cas, on recueille l'azote volatilisé sous forme d'ammoniaque dans un acide étendu, on filtre le liquide, on lave le précipité et on neutralise par l'acide chlorhydrique le liquide filtré. On y dose, après évaporation à sec, l'azote, lequel représente l'azote soluble non volatil. Dans le second cas, on filtre le liquide et on examine la dose d'azote ammoniacal entrée en dissolution. A cet effet, on fait bouillir le liquide (alcalin dans le cas de l'emploi de la chaux, ou additionné de magnésie, dans le cas de l'emploi du carbonate de calcium) et on recueille l'ammoniaque dans un acide titré.

Les quantités d'azote ammoniacal volatilisé au contact de la chaux à 100° sont moins considérables que celles qu'a dégagées la potasse dans les essais ci-dessus décrits ; elles sont néanmoins encore très sensibles. Le carbonate calcique et même l'eau seule à 100° ont produit une dose d'azote non volatil qui n'est pas négligeable. Quant à l'azote soluble existant dans le liquide calcique, filtré après expérience, il fournit des chiffres assez forts représentant, pour la tourbe, le cinquième environ du nombre qu'avait donné la potasse dans les mêmes conditions, la moitié dans le cas du terreau, le quart dans le cas de la terre de bruyère et de la terre végétale. C'est donc le terreau qui a été le plus profondément attaqué par la chaux et a fourni, soit à froid, soit à 100°, le maximum d'azote soluble. Le liquide filtré, après action à 100°, soit du carbonate calcique, soit de l'eau seule, contient aussi des proportions notables d'azote, et c'est encore le terreau qui, à cet égard, a fourni les chiffres les plus considérables. Ceux-ci représentent le cinquième environ de l'azote qu'a donné la potasse.

L'action de la chaux, agissant à froid, fournit une quantité d'azote ammoniacal très appréciable, ainsi d'ailleurs que le montrent une foule d'essais effectués sur les sols soumis au chaulage.

6° *Répartition du carbone dans les différentes matières humiques.* — L'examen du rapport existant dans chaque cas entre le carbone

et l'azote, dosés dans les mêmes portions, conduit aux remarques suivantes : Conformément aux faits déjà observés par MM. Berthelot et André, on observe que, plus le composé est condensé et insoluble, plus le rapport $\frac{C}{Az}$ est grand. A mesure que la solubilité augmente et que, par conséquent, la condensation de la matière diminue, ce rapport est de plus en plus petit.

On peut résumer ce qui précède en disant que les différentes matières humiques ne sont pas comparables entre elles. Celles sur lesquelles j'ai expérimenté présentent quatre types bien distincts. Sans doute, l'action de réactifs violents — tels que les acides et les alcalis que j'ai employés avec l'aide d'une température de 100° — n'est pas comparable aux actions très lentes d'ordre chimique, et surtout microbien, qui interviennent dans les sols naturels, mais dont la longue durée compense la faiblesse. Il est néanmoins permis de conclure que l'azote des matières humiques se transforme en azote ammoniacal avec des vitesses très différentes. C'est, du reste, ce que confirme l'observation de tous les jours sur la rapidité variable avec laquelle, dans les conditions naturelles, nitrifie l'azote des divers sols.

7° Il m'a paru utile d'étudier, par les mêmes procédés, comment variait la nature de la matière azotée sur des échantillons d'un même sol pris à des hauteurs variables. On admet souvent que les composés organiques que renferme le sol se simplifient à mesure qu'on prélève de la terre à des distances de plus en plus éloignées de la surface : l'azote, beaucoup moins abondant dans les profondeurs, ne pénétrerait peu à peu que parce que les transformations qu'il a subies à la surface lui donnent une forme plus simple et, par conséquent, plus diffusible. A cet égard, le traitement par l'acide chlorhydrique de trois échantillons d'une même terre prise : 1° à la surface ; 2° à 30 centimètres ; 3° à 65 centimètres de profondeur m'a montré qu'au début du printemps (avril) la matière azotée de la surface (sur laquelle de nombreuses espèces microbiennes ont exercé leur action favorisée par la température de l'été précédent) s'est, en réalité, diffusée dans les couches profondes, où on la retrouve sous une forme plus attaquable par l'acide chlorhydrique que celle des couches supérieures.

La terre de la surface, traitée à deux reprises par l'acide chlorhydrique pendant vingt-trois heures, n'a fourni, comme azote transformable et azote ammoniacal, que 26 p. 100 de son azote total ; la terre prélevée à

30 centimètres en fournissant 32, et celle prélevée à 65 centimètres, 49.

A la fin de l'été, au contraire (mois d'octobre), il y avait sensiblement égalité entre les différentes couches de terre au point de vue de l'azote rendu ammoniacal par l'action de l'acide chlorhydrique ou celle de la potasse.

8° Si on recherche, à l'aide du procédé Longi, la présence de l'ammoniaque dans le sol sur des échantillons prélevés à différentes hauteurs, on trouve que, à la fin de l'hiver (avril), la quantité d'ammoniaque varie suivant la hauteur à laquelle est prélevé l'échantillon et augmente avec la profondeur. On peut expliquer ce fait en admettant que la nitrification, peu intense à cette époque de l'année, n'a pas encore changé en azote nitrique l'azote ammoniacal qui provient de la décomposition, surtout à la surface, de la matière azotée. Une partie de cette ammoniaque, très diffusible, chemine donc dans l'intérieur du sol et peut passer dans les eaux de drainage, comme la chose a été très souvent observée. Au contraire, la quantité d'ammoniaque que l'on rencontre dans les différentes couches du sol, à la fin de la période chaude de l'année, est beaucoup moins considérable qu'au début du printemps ; la nitrification de cette ammoniaque ayant eu lieu au fur et à mesure de sa production.

§ 2. — ÉVOLUTION DE LA MATIÈRE MINÉRALE ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PENDANT LA GERMINATION

Sur l'évolution de la matière minérale pendant la germination. *Compt. rend.* (1897), CXXIX, 1262.

Remarques sur les transformations de la matière organique pendant la germination. *Compt. rend.* (1900), CXXX, 728.

Sur les débuts de la germination et sur l'évolution du soufre et du phosphore pendant cette période. *Compt. rend.* (1901), CXXXII, 1577.

Sur la nutrition de la plantule aux dépens de ses cotylédons. *Compt. rend.* (1901), CXXXIII, 1011.

Étude des variations de la matière organique pendant la germination. *Compt. rend.* (1901), CXXXIII, 1229.

Sur les transformations des matières protéiques pendant la germination. *Compt. rend.* (1902), CXXXIV, 995.

Sur la nutrition des plantes privées de leurs cotylédons. *Compt. rend.* (1903), CXXXVI, 1401.

Comparaison entre les phénomènes de la nutrition chez les plantes pourvues ou non de leurs cotylédons. *Compt. rend.* (1903), CXXXVI, 1571.

Recherches sur la nutrition des plantes étiolées. *Compt. rend.* (1903), CXXXVII, 199.
Sur les transformations chimiques qui se passent pendant l'évolution du bourgeon. *Compt. rend.* (1900), CXXXI, 1222.

Les phénomènes chimiques de la germination ont été l'objet d'un nombre considérable de travaux, principalement en ce qui concerne les multiples transformations de la matière organique ; l'évolution de la matière minérale est moins bien connue. Aussi m'a-t-il paru utile de préciser les conditions dans lesquelles les éléments minéraux passent du sol dans le jeune végétal et de comparer l'évolution de la matière minérale à celle de la matière organique, afin de saisir la correspondance qui doit exister entre les deux ordres de matières dont l'association intime est un des caractères fondamentaux chez les êtres vivants.

J'ai pris, comme sujet d'expériences, la graine du *haricot d'Espagne*, dont le poids, assez considérable, est supérieur à 1 gramme. On peut, sans léser les racines du jeune végétal, retirer celui-ci du sol à tous moments. J'ai évité à dessein les cultures dans l'eau, ne voulant opérer que dans des conditions normales, c'est-à-dire avec des graines semées dans un bon sol. On objectera, à cette façon de procéder, que le milieu *terre* dans lequel la plante plonge ses racines est un milieu des plus complexes et souvent mal défini, puisque le degré d'assimilabilité des substances fixes qu'il renferme n'est pas, la plupart du temps, connu. J'ai préféré, néanmoins, cette manière d'agir à celle qui consiste à élever des graines dans un milieu liquide, absolument anormal pour l'immense majorité de celles-ci, et dont il faut assurer l'asepsie rigoureuse si on veut éviter l'envahissement de la liqueur par des végétations étrangères.

Les graines sont donc semées dans un bon sol arable et les prélèvements se font régulièrement tous les deux ou trois jours, jusqu'à ce que le végétal (cotylédon et plantule) ait retrouvé le poids de sa graine initiale (le tout étant rapporté à la matière séchée à 100°). La perte de poids sec est, en effet, considérable pendant les premiers temps de la germination ; elle est due exclusivement au phénomène respiratoire tant que la fonction chlorophyllienne n'existe pas.

Dans mes premiers essais, je n'ai pas séparé les cotylédons de la plantule, et les analyses se rapportent à l'ensemble de la plante encore munie de ses cotylédons. Entre le début de la germination et le moment

où la plantule a retrouvé le poids initial de sa graine, le poids des cendres totales a triplé. Mais cette absorption de matière fixe ne porte pas, dèe le début, sur toue les élémente saline à la foie que le sol met à la dieposition de la plante. Il semble que ceux de ces éléments qui sont lee plus utiles à l'existence ultérieure du végétal soient auesi ceux que la graine en germination absorbe les derniers. Nous verrons un peu plus loin comment lee cotylédons se comportent à ce moment. En ce qui concerne l'azote, par exemple, l'analyse montre que cet élément ne varie pas, dane les limites d'erreur des expériences, tant que la plantule pèss moins que sa graine. L'acide phosphorique euit une marche à peu près parallèle à celle de l'azote, car le poids de cet acide, invariable tant que la plantule pèse moins que sa graine initiale, ne se relève qu'au moment même où cette plantule prend au sol de l'azote. On comprend qu'il doive en être ainsi si on réfléchit à la relation étroite qui existe entre la formation des albuminoïdee d'une part, et la présence dee phoephates de l'autre.

Tant que la plantule vit aux dépens de ses cotylédons et qus l'ensemble diminue de poids, le taux de la potasse demeurs sensiblement invariable ; mais la plantule prend au sol de la potasse un peu plus tôt qu'elle ne prend d'acide phosphorique, et cette ascension ds la potaese sembls coïncider avec le développement de la fonction chlorophyllienne. L'augmentation de cet alcali correspond à l'époque où la plante, après avoir atteint le maximum de sa perte en matière sèche, commence peu à peu à réaugmenter de poide, par suite de l'activité de la fonction chlorophyllienne naiesante. Cette remarque confirme le rôle de la potasss dans la formation de l'amidon, rôle bien des fois signalé.

Dès le début même de la germination, les seulee substances ealinee qui montent dans la plants sont la silice et la chaux, et l'on peut penser que l'absorption de la silice est en relation avec la transformation dee celluloses facilement saccharifiables (hémi-celluloses) en celluloses non saccharifiables par les acides étendus.

L'étude des transformations concomitantes de la matière organique montre que l'*asparagine* poseède le poids maximum à peu près au moment où la plantule a subi le maximum de perte eèche ; ells diminus ensuite régulièrement. L'azote amidé eoluble, rapporté à 100 unités sèches (c'cet toujours à cette unité qu'il convient de rapporter les expérisncee), augmente depuis le début de la germination ; mais si ea dimi-

nution ultérisurs est d'abord parallèle à celle de l'asparagine, son poids se relève bientôt ; ce qui indique que c'est aux dépens de cet azote soluble, destiné à se déplacer, que va se former l'azote albuminoïde insoluble du nouveau végétal. Ce relèvement dans ls poids de l'azote soluble coïncide égalemsnt avec le moment où la plantule commence à prendrs au sol de l'acide phosphorique dont ls taux était jusque-là invariable. La cellulose proprement dite, soluble dans le réactif de *Schweizer*, augmente très régulièrement depuis le début de la germination. Elle subit un accroissement de poids très considérable dès que la plantule pèse plus quo sa graine. A cette augmentation rapide do la cellulose, alors que la plantule se rapprochs du poids de la graine initiale et va le dépasser, correspond une absorption notable de silice et de chaux. Il semble que l'on puisse constatsr ici la relation remarquable qui existe entre la genèse de la cellulose et la présence do csrtains éléments minéraux.

L'étude des variations du soufre et du phosphore se relie naturellement à cells des transformations germinatives. E. Schulze a donné, en 1876, dss indications précises à cet égard, en examinant la façon dont s'oxyde progressivement ls soufrs des albuminoïdes, au fur et à mesure de la destruction de ceux-ci, chez une graine se développant dans l'eau seule et à l'abri ds la lumièrs.

J'ai observé que, pendant la germination normale dans le sol de la graine du haricot d'Espagne, le soufre total — comprenant à la fois ls soufre des albuminoïdes, celui des composés organiques sulfurés, et ls soufre déjà oxydé à l'état de sulfate — augmente régulièrement depuis le début de la germination, et, au moment où la plantule a retrouvé ls poids de sa graine, ce soufre est environ deux fois et demi plus fort qu'au début. Or, uns certaine quantité d'albuminoïdes s'est transformée en composés amidés, et le soufre, devenu disponible, s'oxyde dès qu'il sort de leur molécule. Mais, dans une germination normale, cette décomposition des albuminoïdes est suivie de très près par la reconstitution de ceux-ci ; en sorte que le soufre oxydé est vraisemblablement réemployé de nouveau à cette synthèse.

Si on compare le phosphore total à celui des phosphates préexistants, on trouve que ce dernier augmonte avec les progrés ds la germination, alors que le phosphore total reste stationnaire et n'augmente que lorsqus l'azote s'accroît. Les *lécithines* diminuent progressivement et il est vraisemblable que leur destruction met en liberté une certains dose de

phosphore qui s'oxyde : c'est là la cause, non uniqus certainement, de l'accroissement du phosphore oxydé. En effet, la quantité de phosphore ainsi oxydés serait beaucoup trop faible pour rendre compte de l'augmentation des phosphates. On peut expliquer celle-ci par les considérations suivantes. On sait que, dans les graines, les tubercules, les bulbes, il y a union intime des phosphates avec la matière albuminoïde. Pendant la germination, la décomposition des albuminoïdes doit mettre en liberté une certaine quantité de ces phosphates ; telle serait la raison de l'augmentation progressive de ceux-ci. Il y aurait donc parallélisme dû à la mêma cause — celle de la destruction des albuminoïdes — entre l'accroissement des sulfates et celui des phosphates pendant la germination.

Après avoir examiné les variations de la matière minérale et celles de la matière organique sur la graine germée totale, comprenant cotylédons et plantule, j'ai distingué, dans une seconde série de travaux, la part qu'il convient de faire aux cotylédons, d'un côté, à la plantule de l'autre, pendant les différentes transformations germinativss. A cet effet, j'ai analysé séparément les cotylédons et les plantulea. J'ai fait, oomma ci-dessus, germer les graines dans un bon sol arable ; J. Schrœder (1868) n'ayant étudié que le cas de la graine germant dans l'eau purs.

La teneur en cendres des cotylédons va sans cesse en diminuant et, lorsque le poida de la plantule seule a atteint celui de la graine initiale, les cendres des cotylédons ne pèsent plus que les 2/5 de celles de la graine, bien que ceux-ci aient absorbé régulièrement, depuis le début de la germination, de la silice et de la chaux, ce qui, d'ailleurs, est également le cas pour les plantules. L'acide phosphorique et l'azote total ne varient pas de poids tant que l'ensembla (cotylédons, plantule) diminue de poids sec. La quantité de ces deux élémsnts que perdent les cotylédons se retrouve dans la plantule. Celle-ci na commence à emprunter de l'acide phosphoriqua au sol qu'au moment où ella lui emprunte en mêms temps de l'azote. Si on prend chez les cotylédons le rapport entre la teneur de l'azote et celle de l'acide phosphorique, à différentes périodes, on trouva que ce rapport ne varie guèra et que l'acide phosphorique et l'azote quittent le cotylédon en même proportion relative pour passer dans la plantule.

La potasse des cotylédons monte pau à peu dans la plantule ; au moment du poids minimum da l'ensemble, le tiers de cette bass a déjà émigré. Lorsque la plantule seule a atteint environ le poida ds la graine

initiale, les cotylédons ne renferment plus que le quart de leur potasse primitive. La plantule reçoit donc, au début, sa potasse des cotylédons; mais sitôt que la fonction chlorophyllienne commence à s'exercer, ce que l'on reconnaît à l'arrêt dans la perte de poids du système total, la plantule commence à prendre de la potasse dans le sol.

Voici les points les plus saillants que présente l'étude des variations de la matière organique. La disparition, chez les cotylédons, des hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus, est rapide au fur et à mesure du développement de la plantule, chez laquelle ils émigrent partiellement après transformation. La cellulose des cotylédons, dont la proportion centésimale devient double pendant la durée de l'expérience, ne semble jouer qu'un rôle nutritif assez restreint, sinon nul, dans la germination. Pendant le même laps de temps, la cellulose de cent plantules devient quintuple.

L'azote émigre intégralement des cotylédons dans la plantule tant que l'ensemble (cotylédons, plantule) diminue constamment de poids. Cet azote des cotylédons est donc, à ce moment, la source exclusive de l'azote de la plantule. Le poids des matières non azotées que contient celle-ci augmente plus vite que celui des matières azotées. Cette inégalité s'accentue davantage dans la suite.

L'asparagine et l'azote amidé soluble représentent chez les plantules une fraction d'autant plus considérable de l'azote total que celles-ci sont plus jeunes. A mesure que la végétation progresse, le rapport entre l'azote amidé soluble et l'azote total diminue : ce qui prouve que la forme albuminoïde de cet azote tend à devenir prépondérante.

En somme, les éléments que la plantule peut puiser dans le sol n'interviennent, en ce qui concerne l'azote, l'acide phosphorique et la potasse, que lorsque les cotylédons ne peuvent plus fournir à celle-ci qu'une quantité insuffisante de matière organique. Alors la fonction chlorophyllienne naissante permet au jeune végétal d'élaborer des composés carbonés; à ce moment aussi l'azote et l'acide phosphorique du sol entrent en jeu et de nouveaux tissus prennent naissance.

Les cotylédons, ainsi que la chose a été constatée maintes fois, ne s'épuisent jamais complètement en matières minérales, soit que celles-ci deviennent inutiles au jeune végétal, plus apte à trouver désormais dans le sol les éléments fixes dont il a besoin, soit que ces matières minérales, que l'on pourrait appeler *résiduaires*, se trouvent dans un état impropre à l'assimilation.

Ces expériences permettent de définir un point assez délicat, celui de la *fin de la germination* proprement dite. Si on euit une germination normale, faite dans le sol, et que l'on étudie, d'une part, la façon dont les matières salines arrivent à la plantule et, d'autre part, l'accroisseement de cette plantule en matière organique, on trouve que, pendant un certain tempe, la matière organique de celle-ci provient exclusivement des cotylédons : la fonction chlorophyllienne n'existe pas encore. La germination continuant eon cours, il arrive un moment où le gain de la matière orgenique de la plentule est égal à la perte de cette matière par les cotylédons ; au delè, le gain de la plantule en matière organique surpasse de plus en plus la perte des cotylédons. Alors la fonction chlorophyllienne e'exerce largement et ce moment peut être considéré approximetivement comme la fin de la germination proprement dite. La plantule n'emprunte plus à ees cotylédons qu'une faible quantité de matière minérale et une quantité plue faible encore, sinon douteuse, de matière organique. La fin de la germination ne coïncide pas avec l'époque où la plante totale (cotylédons, plantule) pèee autant que la graine initiale, ni avec celle où la plantule seule pèse autant que cette graine primitive ; la fin de la germination a lieu plue tôt. Si l'on fait abstraction des cendres qui proviennent et des cotylédons d'abord et du sol ensuite, la fin de la germination peut être considérée comme étant le moment où le gain de matière organique de la plantule est égal — et, *a fortiori*, supérieur — à la perte de matière organique des cotylédons.

Un point intéreesant de la physiologie de la graine nous est fourni par l'étude de la nature des transformations des matières protéiques pendant la germination. L'azote, dans la graine à l'état de repos, n'existe presque exclusivement que sous forme de matière protéique. Comment se résout cette matière, composée en partie d'albuminoïdes solubles dans l'eau (légumine, albumine végétalo) et en partie d'albuminoïdes insolubles (surtout conglutine) ? Voici ce que j'ai trouvé dans le cas de la germination normale du haricot d'Eepagne. La matière protéique qui disparaît le plus rapidement est l'albumine, eubstance azotée colloïdule, soluble dans l'eau froide, d'où elle est précipitable par l'action de la chaleur seule. Elle n'existe qu'en faible quantité dans les graines examinées; son azote, à l'état initial, ne représente que 2,5 p. 100 de l'azote total. Sitôt la germination commencée, cette albumine disparaît totalement. La légumine, soluble également dens l'eau, d'où elle est

précipitable à froid par l'acide acétique et dont l'azote représente au début le quart de l'azote total de la graine non germée, diminue rapidement, mais sans jamais disparaître complètement. La disparition des albuminoïdes solubles est donc rapide ; le travail de solubilisation des réserves azotées commence par eux et se poursuit fort loin.

L'azote des matières protéiques insolubles dans l'eau — formé en majeure partie par la substance que Ritthausen a nommée *conglutine* — diminue régulièrement depuis le début de la germination.

Au moment où le poids de la graine qui germe se rapproche de celui de la graine primitive et où la plantule commence à prendre de l'azote au sol, l'azote des albuminoïdes solubles dans l'eau éprouve un accroissement très notable. Ceux-ci proviennent, d'une part, de la transformation de l'azote minéral pris au sol; d'autre part, et surtout, de la conversion en albuminoïdes des amides solubles produits pendant la germination. Ainsi, à l'augmentation de l'azote total, jusque-là stationnaire — augmentation qui répond, comme je l'ai déjà dit, à la phase où la plantule a retrouvé le poids initial de sa graine et à l'augmentation de l'acide phosphorique corrélative de celle de l'azote — correspond le début de la genèse de nouveaux albuminoïdes dont les amides solubles font principalement les frais.

L'étude complète de la nutrition de la plantule en voie de germination doit répondre à cette question importante : quelles sont les proportions de matière minérale et de matière organique que les cotylédons sont capables de fournir, dans les conditions normales, à une plantule au moment de son premier développement ? J'ai exécuté ces recherches sur le haricot d'Espagne à cause des dimensions de sa graine, et de la facilité avec laquelle peut être exécutée l'ablation des cotylédons, 12 jours après le semis dans les conditions de mes essais. La végétation des plantes ainsi mutilées a été comparée avec celle de plantes normales développées sur une parcelle de terre voisine.

J'ai mis en relief les faits suivants. Il y a un retard marqué de la végétation chez les plantes privées de cotylédons. Au moment de l'ablation de ceux-ci, 100 plantules sèches pesaient 18 gr. 67. Or, tandis que, 2 jours après, 100 plantules sèches, encore munies de leurs cotylédons, pesaient 28 gr. 38, les plantes qui en étaient dépourvues ne pesaient que 18 gr. 73, c'est-à-dire le même poids que 2 jours auparavant Le poids des cendres n'a pas varié.

La comparaison entre l'accroissement des matières organiques et minérales montre que l'augmentation totale, en 13 jours, des plantes privées de cotylédons ne représente, pour la matière organique, que les 38,9 centièmes ds l'augmentation totale des plantes normales et que les 45,3 centièmes pour la matière minérale.

L'azote et l'acide phosphorique des plantes normales proviennent en partie de leurs cotylédons et en partie du sol; les plantes mutilées n'empruntent ces éléments qu'au milieu extérieur, c'est-à-dire au sol.

Or, il exists un parallélisme remarquable entre l'absorption de l'azots et l'absorption concomitante de l'acide phosphoriquo chez ces deux espèces de plantss. En effet, si on prend, dans le cas de la plante normale, le rapport entre l'augmentation totale de l'azote et le poids atomiqus de cet élément et le rapport entre l'augmentation totale de l'acide phosphorique et le poids moléculaire de cet acide et si on fait le quotient de ces deux nombres, on trouve que ce quotient est très voisin de celui que l'on obtient en procédant de mêms vis-à-vis de la plante privée de ses cotylédons.

J'ai examiné égalsment les variations de la chaux et ds la potasse chez ces deux catégories de plantes.

En cs qui concerns les variations de la matière organique totale, on trouve que, en 11 jours de végétation, 100 plantules dépourvues de cotylédons gagnent 42 gr. 681 de matière organique, tandis que 100 plantules encore attachées à ces organes en gagnent 101 gr. 320, chiffre dont il faut retrancher ce qui provient des cotylédons seuls, soit 20 gr. 361. La différence 80 gr. 959 représente la quantité de matière organique fixée sur la plante par la fonction chlorophyllienne seule ; ce chiffre est le double du gain des plantes dépourvues de cotylédons (42 gr. 681).

J'ai complété ce travail par l'étude systématique de ce qui se passe chez les plantes étiolées à l'obscurité absolue et privées ou non de leurs cotylédons. Ici, la fonction chlorophylliens n'intervient pas, le phénomène sst plus simple ; la plantule se nourrit exclusivement aux dépens de ses cotylédons, elle vit sur elle-même, sauf une faible quantité de matières salines qu'elle absorbe dans ls sol.

Des haricots d'Espagne, semés lo 12 juin 1902 dans de grands vases pleins ds terrs végétale à l'obscurité, ont été récoltés, dans uns première série, le 1er juillet. L'analyse a porté sur les cotylédons, d'uns part, les plantules, d'autre part. Dans une seconde série, les plantes, étiolées du 12 juin au 1er juillet, ont été privées à cette dernière date de leurs cotylé-

dons, puis abandonnées jusqu'au 17 juillet. Enfin, dans une troisième aérie, l'étiolement a été poursuivi du 12 juin au 17 juillet, époque à laquelle a été effectuée l'analyse séparée des cotylédons et des plantules.

Je signale rapidement lss principaux résultats obtenus. Les plantes étiolées de la première série ont emprunté, en 18 jours, 22 p. 100 de matière organique, 59 p. 100 d'acide phosphorique et 44 p. 100 d'azote à leurs cotylédons; celles de la troisième série (35 jours d'étiolement), 34 p. 100 de matière organique, 74 p. 100 d'acide phosphorique et 71 p. 100 d'azote.

L'asparagine constitue un dss termes les plus importants et les plus constants de la décomposition des albuminoïdes chez les végétaux privés de lumière. Or la transformation de l'azote protéique en asparagine se poursuit auasi bien chez lea plantes pourvues de leurs cotylédons que chez celles qui en sont dépourvues. L'azote de l'asparagine représente 22 p. 100 de l'azote total dans les plantes de la première série, 43 dans celles de la troisième et 38 dans les plantes étiolées de la seconde série. Les hydrates de carbone solubles dans l'eau, à mesure que progresse l'étiolement, disparaissent des cotylédons. Ceux-ci en contiennent 5,75 p. 100 de la matière sèche (1[re] série) et seulement 0,71 (3[e] série). La même chose a lieu pour lea plantes elles-mêmes. Celles de la première série en contiennent 2,57, celles de la troisième série 0,15; les plantes dépourvues de cotylédons n'en renferment que 0,23.

Chez les plantes attenant encore à leurs cotylédons et chez celles qui en sont dépourvues, les hydrates de carbone solubles dans l'eau, et une grande partie des hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus, se transforment en cellulose et vasculose.

Tels sont les faits qui montrent le mécanisme par lequel la plante étiolée se nourrit aux dépens de ses cotylédons et qui permettent de suivre les emprunts successifs que la plante fait à ceux-ci, soit en matière organique, soit en matière minérale.

Le travail germinatif qui porte, comme nous l'avons vu, aussi bien sur la matière minérale que sur la matière organique, est curieux à auivre dans le cas particulier de l'évolution d'un *bourgeon*. Il y a parallélisme évident entre cette évolution et celle de la graine. J'ai tenu à bien spécifier la chose, et voici les résultats que j'ai obtenus dans ce sens.

J'ai choisi pour cette étude, et à cause de leurs dimensions, les bourgeons du *Marronnier d'Inde* que j'ai examinés depuis le 26 février,

date à laquelle le développement extérieur n'était pas encore visible, jusqu'au 28 avril, époque de l'apparition du bouquet floral.

L'absorption de l'eau par les bourgeons croît dans des proportions considérables à mesure que s'effectue leur développement, absolument comme dans le cas de la germination de la graine. Entre le 26 février et le 18 avril, époque où le bourgeon, après avoir passé par un minimum de poids, comme la graine elle-même, a recouvré la perte de matière sèche qu'il avait subie, les cendres totales doublent leur poids et le gain porte, principalement, sur l'acide phosphorique et la potasse. Au moment où le bourgeon retrouve son poids initial, l'azote total a triplé et, concurremment, l'acide phosphorique a presque triplé aussi. Il y a donc, comme chez la graine, parallélisme entre l'absorption de l'azote et celle de l'acide phosphorique. L'absorption plus hâtive et plus considérable de ces deux éléments, comparativement avec ce qui a lieu chez la graine, peut s'expliquer par la nature même des phénomènes qui se précipitent pendant son évolution, puisque le bourgeon doit subvenir rapidement aux besoins de la grappe florale qui se développe et fleurit avant même que les feuilles ne se soient complètement épanouies. Il est bien évident ici que c'est le bois qui joue le rôle des cotylédons chez la graine.

Le taux de la potasse demeure à peu près stationnaire jusqu'au moment où le bourgeon a retrouvé son poids initial ; l'absorption de cette base coïncide avec l'apparition des premières feuilles, c'est-à-dire avec le début de la fonction chlorophyllienne.

L'azote se solubilise dans le bourgeon comme chez la graine.

Les hydrates de carbone solubles sont abondants dans le bourgeon qui n'a pas encore évolué ; ils se réduisent au tiers de leur quantité initiale lorsque le bourgeon a retrouvé son poids primitif : la respiration doit consommer la plus grande partie de ces hydrates de carbone.

Les hydrates de carbone facilement saccharifiables par les acides étendus se comportent comme ceux de la graine : ils diminuent dans une forte proportion jusqu'à l'apparition de la fonction chlorophyllienne, tandis qu'une partie s'organise et fournit de la cellulose insoluble.

L'évolution du bourgeon et celle de la graine peuvent donc être comparées d'une façon presque absolue, tant au point de vue de la distribution de la matière minérale que de la transformation des matières organiques.

§ 3. — MATURATION DES GRAINES

Sur les variations que présente la composition des graines pendant leur maturation. *Compt. rend.* (1904), CXXXVIII, 1510.

Étude de la variation des matières minérales pendant la maturation des graines. *Compt. rend.* (1904), CXXXVIII, 1712.

Développement de la matière organique chez les graines pendant leur maturation. *Compt. rend.* (1904), CXXXIX, 805.

Sur les transformations des matières azotées chez les graines en voie de maturation. *Compt. rend.* (1905), CXL, 1417.

La graine, pendant sa maturation, subit des modifications graduelles qui portent sur sa teneur en eau et sur la nature et les proportions des substances salines, azotées et hydrocarbonées qu'elle renferme.

Ce sont ces modifications que j'ai suivies sur quelques graines (lupin blanc, haricot d'Espagne, maïs) depuis le moment où leur récolte commence à être praticable jusqu'à celui où elles peuvent être considérées comme étant arrivées à peu près à maturité : ce qu'il est d'ailleurs facile d'apprécier, car leur composition, rapportée à 100 parties de matière sèche, se rapproche beaucoup de celle des graines ayant donné naissance aux plantes de l'expérience.

En principe, la maturation d'une graine est caractérisée, entre autres choses, par la transformation progressive des hydrates de carbone solubles dans l'eau, très abondants chez elle au début, en hydrates de carbons insolubles, saccharifiables par les acides étendus : c'est le phénomène inverse qui se produit pendant la germination.

La proportion centésimale de l'azote est, en général, plus élevée chez la graine très jeune que chez celle qui approche de la maturité ; il en est de même de la proportion centésimale de la matière minérale totale (cendres). L'ascension, plus rapide au début, de la matière minérale semble montrer que celle-ci doit jouer quelque rôle dans les transformations que subissent ultérieurement les hydrates de carbone en passant de la forme soluble à la forme insoluble. L'étude parallèle de la composition des graines et de celle des gousses qui les renferment ou des axes sur lesquels elles sont implantées (maïs) fournit des résultats dignes d'attention.

Chez le lupin, la teneur centésimale en eau des gousses reste toujours très élevée. Entre le 4 juillet et le 22 août 1903, cette teneur a oscillé

entre 87 et 90 p. 100 du poids de la matière totale. Chez le haricot, elle oscille (19 août-2 octobre) entre 91 et 83 p. 100, puis elle s'abaisse beaucoup et atteint 63,94 p. 100 le 16 octobre. Les axes du maïs subissent, au contraire, une déshydratation graduelle ; leur teneur en eau est de 85,33 p. 100 le 1er septembre et de 67,44 p. 100 le 26 octobre.

Quant à la proportion de l'eau contenue dans la graine, elle va sans cesse en diminuant. On sait d'ailleurs qu'une graine réputée mûre possède encore une dose d'eau très élevée au moment de sa récolte : la déshydratation continue ultérieurement jusqu'à un certain terme (8 à 15 p. 100), lequel demeure à peu près fixe ensuite et dont les oscillations dépendent, entre autres facteurs, de l'état hygrométrique de l'air (eau d'interposition).

Chez les graines de lupin et de haricot, la proportion centésimale de l'eau est toujours moins élevée que celle des gousses. Chez le maïs, l'écart entre la teneur en eau de la graine et celle de l'axe est faible au début, puis la graine se déshydrate plus vite que l'axe.

Pendant la première période de la maturation de la graine, les quantités d'eau contenues dans les gousses ou axes et les graines sont très voisines, mais les écarts s'accentuent beaucoup pendant la seconde période : les graines se déshydratant plus vite que les gousses ou axes. A ces différences entre l'hydratation de la gousse et de la graine dans la deuxième période correspond un mouvement de migration des matières alimentaires très marqué vers la graine. Prenons-en un exemple chez le lupin. Le poids de la matière sèche de 100 gousses de cette plante, au moment du maximum, est de 104 gr. 26 ; ce poids diminue de 5 gr. 12 en 18 jours, soit 0 gr. 285 par jour (perte due à la respiration et au départ des matières organiques et minérales). Pendant le même temps, le poids de la matière sèche des graines qui y sont contenues augmente de 47 gr. 27, soit 2 gr. 626 par jour. Donc la graine n'a dû bénéficier que d'une quantité assez faible des matières nutritives qui ont abandonné la gousse. Mais, pendant les 12 jours suivants, la perte de matière sèche de 100 gousses est devenue considérable, soit 28 gr. 94 ou 2 gr. 41 par jour. L'augmentation correspondante de la matière sèche des graines a été faible : 3 gr. 25, soit 0 gr. 27 par jour.

L'étude de la répartition des matières fixes chez la gousse et la graine m'a montré que le poids des cendres totales de 100 gousses sèches augmente jusqu'à une certaine limite, puis diminue. Cette diminution est plus forte chez les gousses du lupin que chez celles du haricot ; elle

ne semble donc pas être en relation avsc la perte d'eau que subissent ces gousses, perte beaucoup plus marquée chez celles du haricot que chez celles du lupin. Le poids des matières salines ds la graine augments jusqu'à la fin de la maturation. A l'inverse de ce qui ss passe chez les gousses, la proportion centésimale des matières salines contenues dans les graines diminue, depuis ls début jusqu'à la fin de la maturation : la matière organique des graines augmeute donc plus vite que la matièrs minérale.

Matières minérales en particulier. — La chaux et la magnésie contenues daus 100 gousses sèches de lupin et de haricot augmentent progressivement d'abord, puis diminuent vsrs la fin de la maturation ; chez la graine, le chaux st la magnésie augmentent d'uno manièro continue jusqu'à l'époque de la maturation complète. La potasse est ls seul princips fixe qui augmente progressivement du début à la fin de la maturation, aussi bien dans les gousses que dans les graines (le taux de la potasse étant rapporté à 100 unités sèches). L'acide phosphorique augmente chez lss gousses jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il diminus. Mais son émigration, si elle a lieu vers la graine, ne fournit à cslle-ci qu'un faible apport. Cette émigration ds l'acide phosphorique des gousses ressemble beaucoup à celle que l'on observe chez les feuilles en général à mesure que celles-ci avancent en âge.

L'azote se conduit comme l'acide phosphorique chez les gousses : il présente un maximum au milieu de la période de maturation, puis il diminue. Au moment où la graine peut êtrs considérée comms étant arrivée à maturité, l'azote ne représents plus que les $\frac{55}{100}$ (lupin) et les $\frac{38}{100}$ (haricot) de ce qu'il était au moment du maximum. Au contraire, l'azote augmente continuellsmsnt jusqu'à la fin de la maturation dans les graines. Cslles-ci tirent de la gousse une partie seulement de leur azote, le rests provenant des autres organes de la plante.

Lss maxima de l'acide phosphorique trouvés dans les gousses du lupin et dans celles du haricot d'Espagns coïncident à peu près exactement avec les maxima correspondants de l'azote. Chez les graines de ces deux végétaux, le parallélisms est absolu sntrs l'absorption de l'azote et celle de l'acide phosphoriqus ; aux variations brusques dans l'augmentation de cs dernier, à mesurs que la graine approchs de la maturité, correspondent des variations brusquss dans l'augmentation de l'azote. Il en

est de même chez le maïs. Chez les graines du lupin et du haricot d'Espagne, l'absorption des deux principes se ralentit lorsque la teneur en eau diminue.

Variations des hydrates de carbone. — Ces variations ne sont pas absolument analogues chez le lupin et chez le haricot. En ce qui concerne les hydrates de carbone solubles dans l'eau, on trouve, en rapportant les chiffres à 100 unités sèches, qu'il existe, au début du développement des gousses de lupin, un maximum, suivi d'une diminution. Leur poids absolu n'est plus, à l'époque de la maturité, que les 2/5 de ce qu'il était au moment du maximum. Pour les gousses de haricot d'Espagne, ce rapport se réduit à 1/9.

Chez les graines du lupin, les hydrates de carbone solubles passent par un maximum et, au moment de la maturité, ils ne représentent plus que les 2/3 de ce qu'ils étaient à l'époque de ce maximum. Chez les graines de haricot d'Espagne, au contraire, les hydrates de carbone solubles augmententpendant tout le temps que dure la maturation.

Quant aux hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus, leur augmentation dans les gousses du lupin est d'abord rapide ; elle est réduite de moitié vers la fin de la maturation.

Chez les graines, l'augmentation est continue, du début à la fin de la maturation. Chez les gousses, aussi bien que chez les graines du haricot d'Espagne, les hydrates de carbone saccharifiables s'accroissent pendant toute la période de la maturation.

— Pendant la maturation de la graine, les diverses matières azotées solubles qui entrent dans sa constitution (albumine, légumine, amides solubles dans l'eau) subissent des variations remarquables. L'albumine végétale, que l'on ne rencontre qu'en très faibles quantités dans la graine non germée, disparaît rapidement aitôt que la germination a commencé. Elle ne semble exister qu'à l'état de traces ou même être totalement absente pendant les premiers stades de la formation des graines que j'ai examinées, elle n'apparaît que dans les dernières périodes de la maturation, mais elle ne représente, à ce moment, que le 1/40ᵉ seulement de l'azote total (lupin). La légumine apparaît dans la graine dès le début de sa formation ; contenue d'abord en quantités très faibles, elle augmente progressivement. Chez le haricot, l'azote de la légumine représente le quart de l'azote total au moment de sa maturité, le cinquième chez le lupin.

Pendant le développement de la graine, l'azote des composés amidés solubles dans l'eau est d'autant plus abondant que la graine est plus jeune. Il représente successivement, aux diverses périodes que j'ai examinées, 72; 81; 56; 40 p. 100 de l'azote total. Il diminue donc rapidement pendant la maturation et ne figure plus que pour 20 p. 100 dans la graine mûre. Le haricot d'Espagne et le maïs se conduisent de même.

Cette transformation des amides solubles en matières protéiques insolubles correspond à la déshydratation lente de la graine dans sa gousse.

Les amides solubles représentent forcément l'état initial de la matière azotée complexe de la future graine, d'où leur abondance dès les débuts de la formation de celle-ci. Lorsque la maturation s'avance, ces amides se condensent, se transforment par déshydratation en albuminoïdes proprement dits (tant solubles qu'insolubles dans l'eau), et l'azote de ces amides n'est plus qu'une fraction, variable suivant les graines, mais assez faible, de celle de l'azote total.

§ 4. — ÉTUDE SUR L'ÉTIOLEMENT DES PLANTES

Étude de quelques transformations qui se produisent chez les plantes étiolées à l'obscurité. *Compt. rend.* (1901), CXXX, 1198.
Action de la température sur l'absorption minérale chez les plantes étiolées. *Compt. rend.* (1902), CXXXIV, 668.

L'étude de l'étiolement des plantes fournit des résultats dignes d'intérêt relativement surtout à la façon dont se transforme l'azote albuminoïde de la graine en azote amidé. Le nombre est grand des expérimentateurs qui ont abordé ce côté de la question. Mais le phénomène inverse, celui du retour de l'azote amidé, qui s'est accumulé chez la plante étiolée, à l'état d'azote albuminoïde, est encore mal connu.

J'ai entrepris quelques essais dans ce sens et, de plus, je poursuis depuis plusieurs années l'analyse des relations qui existent entre la matière minérale et les transformations organiques pendant l'étiolement.

Les phénomènes de transpiration qui, normalement, règlent l'ascension de l'eau et celle des matières salines que celle-ci tient en dissolution, sont alors singulièrement modifiés. J'ai comparé, à cet effet, l'analyse initiale de la graine avec celle d'une plante développée à l'obscurité

absolue, d'une part, et, d'autre part, avec celle d'une plante végétant dans les conditions ordinaires à la lumière du jour pendant le même temps. Mes expériences ont porté sur le *maïs* et le *lupin*, dont les graines ont été semées dans une bonne terre arable à l'obscurité. Les deux plantes, étiolées pendant le même temps, contiennent des quantités très différentes d'asparagine. Alors que le lupin étiolé en renferme 29,52 p. 100 de sa matière sèche, le maïs n'en renferme que 1,81. Le maïs a donc utilisé, au fur et à mesure de son apparition, l'asparagine à la régénération de nouveaux albuminoïdes. L'azote amidé soluble (y compris celui de l'asparagine) est beaucoup moins abondant dans le maïs étiolé, où il représente seulement un peu plus de la moitié de l'azote total, que dans le lupin, où il représente environ les 9/10 de cet azote. Cette façon différente dont se comporte l'azote peut se comprendre si on examine ce qui se passe du côté des hydrates de carbone tant solubles dans l'eau que saccharifiables par les acides étendus. Leur provision, considérable dans le maïs étiolé, s'élève à 4,99 p. 100 pour les premiers et à 27,56 p. 100 pour les seconds, chiffres voisins de ceux qui sont atteints chez la plante venue normalement à la lumière. Chez le lupin, les hydrates de carbone ne figurent que pour le quart des quantités précédentes. La régénération des albuminoïdes au moyen de l'asparagine et des hydrates de carbone, conformément à l'opinion généralement admise, doit donc être plus facile chez la première plante que chez la seconde. Le maïs étiolé transforme également en cellulose une partie de ses hydrates de carbone solubles ; chez le lupin, au contraire, la cellulose reste stationnaire.

L'examen de la composition des cendres montre que la proportion centésimale des cendres totales de la plante insolée est un peu plus considérable que celle de la plante étiolée chez les deux végétaux mis en expérience. Il faut remarquer que la chaux, cent fois plus abondante dans le maïs étiolé que dans sa graine, n'a pas varié chez le lupin. Il existe peut-être une relation entre cette abondance relative de la chaux chez le maïs et la transformation des hydrates de carbone solubles ou saccharifiables en cellulose dont le poids, dans 100 unités sèches, est presque quatre fois plus fort que dans la graine, alors que, chez le lupin, cette formation de cellulose n'a pas lieu.

L'acide phosphorique et l'azote demeurent invariables pendant l'étiolement.

— Que se passe-t-il lorsqu'on produit l'étiolement, non plus à une

température d'environ 15°, mais à 30°, température capable d'accélérer les phénomènes d'évaporation et de respiration? J'ai poursuivi, dans ces nouvelles conditions, l'étude de l'étiolement sur le maïs et le haricot d'Espagne. La végétation du maïs n'a pu se soutenir que pendant seize jours. Le poids des cendres totales de 100 unités sèches est notablement plus élevé que celui des plantes étiolées à 15° dans mes essais antérieurs qui avaient duré quarante jours, et cet excès est exclusivement dû à la silice. Celle-ci représente 58,41 p. 100 du poids des cendres, au lieu de 7,57. On retrouve le même fait chez le haricot d'Espagne, dont l'étiolement, à 30°, a duré aussi longtemps qu'à 15° (soit 44,66 de silice p. 100 des cendres totales, au lieu de 20,86).

L'élévation de la température exagère donc beaucoup l'ascension de la silice dans le végétal étiolé. Il est curieux de voir cette substance, presque insoluble, prendre si rapidement une forme diffusible. Elle monte dans la plante à l'exclusion de toute autre matière saline, et on constate ainsi que le phénomène physique de l'évaporation, qui, seul existe chez le végétal étiolé, puisque la transpiration proprement dite est absente, possède une remarquable activité vis-à-vis d'une substance dont le rôle physiologique est très obscur, sinon à peu près nul. Or, dans les cendres d'une plante qui végète normalement dans le sol à la lumière solaire mais à laquelle il manque, soit totalemeut, soit partiellement, un élément salin indispensable, ou qui se développe dans un cube de terre insuffisant, on rencontre fréquemment une plus forte proportion de silice que chez la plante prise à la même époque et au même degré de végétation, mais qui évolue dans un sol suffisamment pourvu des éléments minéraux indispensables. Il semble donc que toutes les causes qui entravent le fonctionnement normal de la végétation — telles que manque absolu ou relatif de certaines matières alimentaires, éclairement insuffisant ou nul — se traduisent par un dépôt, dans le végétal, de la substance la plus abondante qui soit contenue dans le sol.

Conformément aux faits connus, la chaux et la potasse sont toujours plus abondantes dans la plante ayant végété normalement à la lumière que dans la plante étiolée pendant le même laps de temps.

Les proportions de l'azote et de l'acide phosphorique ne sont que faiblement influencées par l'élévation de la température. L'asparagine des plantes étiolées fournit des chiffres analogues, aux températures de 15 et de 30°. La décomposition des albuminoïdes n'est donc pas accélérée par l'élévation de la température. La plante étiolée à 30° contient une

proportion plus considérable de vasculose que celle qui a été étiolée à 15° avec abaissement correspondant dans la proportion des hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus.

§ 5. — MIGRATION DES MATIÈRES MINÉRALES ET ORGANIQUES CHEZ LES PLANTES ANNUELLES ET VIVACES

Sur la migration dss matières azotées et des matières ternaires dans les plantes annuellss, *Compt. rend.* (1904), CXXXII, 1058.
Sur la migration des matières ternaires dans les plantes annuelles. *Compt. rend.* (1901), CXXXII, 1131.
Sur les phénomènes de migration chez les plantes ligneuses. *Compt. rend.* (1901), CXXXIV, 1514.

Les phénomènes de migration, tant dss matières azotées quo des matières ternaires, qui sont le préluds de ceux de la maturation, présentent à considérer plusieurs particularités importantes. En prélevant des échantillons de plantss annuelles ù divers moments de la végétation et en analysant leurs différents organes, on peut suivre facilement le transport des matières organiques et se faire une idée du mécanisme, si complexe parfois, de la solubilisation de tel élément dans tel organe et de son dépôt plus ou moins définitif dans tel autre.

J'ai cru devoir, malgré le nombre très grand de travaux publiés déjà sur cs sujet, reprendrs la question en m'adressant d'abord à deux espèces végétales annuelles, l'une le *Sinapis alba*, plante à graine oléagineuse, à végétation rapide, l'autre, ls *Lupinus albus*, plants à végétation moins rapide, à grains mixte riche en azots.

Chez le *sinapis*, l'azote amidé soluble, comprenant celui de l'asparagine et des amides congénères, représente, 24 jours après le semis, et dans la plante entièrs, moins du quart de l'azote total. Onze jours plus tard, il est, dans la plante totale, le tiers environ de l'azote total : plus abondant dans la tige que dans la racine et la feuille. Au moment de la floraison, sa quantité absolue diminue ; il se dirigs vers les inflorescencss dans lesquelles il figure pour 27 p. 100. A la fin ds la floraison, il est de nouveau fort abondant dans la plante totale ; il représente la moitié de l'azote total dans les fruits.

Chez le *lupin*, à la fin de la floraison et su début de la maturation,

l'azote amidé soluble présents son maximum dans la tige et dans les fruits. Les feuilles en renferment très peu, mais la racine en contient 34,8 p. 100 de l'azote total. Ceci montre la continuation de l'activité du travail d'assimilation azotés chez les tubercules radicaux de cette plante. En somme, la migration de l'azote chez le lupin se fait à peu près de la même façon que chez le *sinapis*; toutefois, la racine et la tige de la première de ces plantes contiennent de l'azote amidé soluble en plus forte proportion, même pendant la maturation des fruits.

Les variations des matières sucrées, solubles dans l'alcool étendu, nous montrent les résultats suivants : pendant le premier développement du *sinapis*, une partie de ces matières provient vraisemblablement de l'oxydation de la matière grasse si abondante dans la graine (22,2 p. 100). Dans les racines, tiges, feuilles de cette même plante, il y a décroissance de la quantité de ces matières sucrées à mesure que la végétation avance, alors que, chez le lupin, ces sucres augmentent continuellement avec plus ou moins de régularité pendant tout le développement du végétal.

A l'époque de la maturation, les fruits du *sinapis* contiennent 2,47 p. 100 de sucres solubles, les matières grasses y figurent déjà pour 9,72 p. 100.

Chez le lupin, à la même époque, les gousses renferment 7,63 p. 100 de sucres solubles; les matières grasses sont peu abondantes. Chez le *sinapis*, les matières sucrées solubles ne s'accumulent donc pas.

Si la destruction d'une partie de la graisse se fait par combustion respiratoire, une autre s'organise en hydrates de carbone saccharifiables; ceux-ci, chez le *sinapis*, passent de 7,43 p. 100 dans la graine à 13,15 dans la plante totale au bout des vingt-quatre premiers jours de végétation ; la cellulose insoluble augmente peu.

Les hydrates de carbone saccharifiables contenus dans la tige du *sinapis* passent de 11,69 p. 100, au début de la floraison, à 22,21, puis à 26,27 à la fin de la floraison. La cellulose insoluble, dans le même organe, augmente moins vite. Dans les feuilles, ces hydrates de carbone sont moins abondants, au début de la floraison, que dans la tige et surtout la racine. On peut expliquer ce fait en remarquant que la feuille étant le lieu principal d'élaboration des albuminoïdes destinés ultérieurement à la graine, il est nécessaire qu'une matière hydrocarbonée, facilement mobile, intervienne dans cette formation. Tel serait le rôle des hydrates de carbone saccharifiables. Ceci est d'autant plus vrai-

semblable que, au moment de la floraison, alors que la dose de l'azote total est très élevée dans les feuilles (4,08 p. 100), les hydrates de carbone saccharifiables ne figurent dans ces organes que pour 0,78 p. 100. Ce qui caractérise le *sinapis*, plante à végétation rapide, c'est la migration abondante des albuminoïdes des feuilles vers l'ovule fécondé; telle est la cause de la chûte de celles-ci peu après la floraison.

Chez le lupin, la proportion centésimale des hydrates de carbone saccharifiables de la feuille diminue d'une façon régulière, comme chez le *sinapis*. Toutefois, cette proportion centésimale est beaucoup plus forte que chez cette dernière plante. Au début de la floraison, au moment de la maturation ensuite, la proportion des hydrates de carbone saccharifiables est très élevée dans les inflorescences, puis dans les fruits (22,63 et 22,42 p. 100). Dans les fruits du *sinapis*, on en trouve également une semblable quantité.

La maturation est plus lente chez le lupin que chez le *sinapis*; les feuilles de celui-là persistent jusqu'à la fin. Sa nutrition aux dépens de l'azote gazeux de l'air le différencie nettement du *sinapis*.

L'étude des variations de la matière ternaire appelée par Frémy *vasculose* (lignine de Lange ?) m'a montré que cette substance, peu considérable aux débuts de la végétation, augmente progressivement ensuite dans toutes les parties de la plante. Là où l'azote, c'est-à-dire les albuminoïdes, abonde, elle est rare, et inversement. Cette matière est, on le sait, très résistante aux agents atmosphériques et microbiens. Après la mort du végétal, c'est elle qui constitue, par le fait même de cette résistance, la majeure partie des produits humiques du sol dont la composition centésimale se rapproche beaucoup de celle de la vasculose. Celle-ci prend vraisemblablement naissance dans le végétal aux dépens des celluloses par perte graduelle de gaz carbonique.

Les hydrates de carbone saccharifiables semblent servir principalement, par leur carbone, à la production des albuminoïdes et non à la formation de la vasculose.

J'ai continué cette étude, faite d'abord sur des plantes annuelles, par celle de la migration chez une plante ligneuse. J'ai montré plus haut, à propos de mes expériences sur la germination, que l'évolution du bourgeon pouvait être comparée à la germination de la graine. Il était utile d'appliquer la connaissance des phénomènes précédemment étudiés à l'examen de la migration des matières minérales et organiques dans le

rameau issu du bourgeon de Marronnier, depuis le moment où ce rameau a terminé son élongation jusqu'à la chute des feuilles qui l'accompagnent. Je me suis adressé à des rameaux ne portant pas de grappes florales. Il était, en effet, nécessaire d'examiner par quel mécanisme les matières minérales et organiques s'accumulent dans le rameau de l'année, lequel devient alors le réservoir des matières nutritives du bourgeon terminal destiné à se développer l'année suivante.

J'ai prélevé des rameaux de *Marronnier d'Inde* les 29 juillet, 11 septembre, 15 octobre, 11 novembre. Les cendres totales augmentent chez le rameau de la première à la deuxième prise d'échantillon ; elles restent ensuite à peu près stationnaires. Chez les feuilles attenant au rameau, il y a augmentation progressive de la matière saline totale. La silice n'existe qu'en très faible quantité dans le rameau ; dans les feuilles, au contraire, elle représente le sixième environ du poids des cendres. L'acide phosphorique augmente dans les rameaux, surtout de la première à la seconde prise, alors que, chez les feuilles, s'il augmente légèrement de la première à la troisième prise en nombre absolu, il ne représente que 6,3 p. 100 des cendres à la troisième prise au lieu de 7,5 à la première. Cet acide émigre donc de nouveau de la feuille vers le rameau. La chaux, chez les rameaux, augmente de la première à la deuxième prise, elle diminue ensuite ; chez les feuilles, cette base subit une augmentation qui dure jusqu'à la chute de celles-ci ; il en est de même de la silice. Ceci est un cas général chez les feuilles âgées. La potasse émigre également des feuilles vers les rameaux. A la première prise, cet alcali, qui représente 21,9 p. 100 du poids des cendres des feuilles, s'abaisse à 11,6 à la troisième prise, c'est-à-dire au moment de leur chute.

Cette étude de la répartition des cendres montre le rôle que doit jouer le rameau de l'année vis-à-vis du bourgeon qui le termine ; ce rameau accumule de la potasse et de l'acide phosphorique : donc les mêmes substances qui prédominent dans les cendres des graines. Cependant, ces dernières sont toujours beaucoup plus riches en potasse et acide phosphorique, car ces matières fixes représentent souvent les trois quarts du poids de leurs cendres. La richesse des rameaux est beaucoup moindre, car ces mêmes matières ne forment guère que le tiers de leurs cendres. Il est évident qu'une fraction seulement de ces deux substances indispensables est utilisée l'année suivante par le bourgeon pour les débuts de son développement. C'est ce qui a lieu, d'ailleurs, chez la graine dont l'embryon n'utilise qu'en partie des matières fixes contenues

dans les cotylédons. La chaux est incomparablement plus abondante dans le rameau que dans la graine (40 p. 100 des cendres).

L'azote total augmente continuellement dans le rameau. Après avoir augmenté dans les feuilles, il diminue au moment de leur chute. La migration de l'azote se fait donc de la feuille, organe d'élaboration des albuminoïdes, vers le rameau.

Les substances hydrocarbonées de réserve, contenues dans le rameau et utilisables par le bourgeon terminal l'année suivante, sont vraisemblablement les hydrates de carbone saccharifiables dont le taux s'élève encore, au mois de novembre, à 18,8 p. 100 du poids de la matière sèche.

§ 6. — ÉTUDE DU DÉVELOPPEMENT DES PLANTES GRASSES ANNUELLES.

Sur le développsment des plantes grassss annuelles ; étude des bases minéralss. *Comptes rend.* (1903), CXXXVII, 1272.
Sur le développement des plantss grasses annuellss ; étude de l'azote et des matières ternaires. *Comptes rend.* (1904), CXXXVIII, 639.
Sur les variations simultanées des acides organiques chez quelques plantes grasses. *Compt. rend.* (1905), CXL, 1708.

L'étude du développement des plantes grasses présente plusieurs particularités remarquables, dues à la faiblesse de leur transpiration, à la quantité énorme d'eau que renferment leurs organes aériens et à leur mode de respiration. Ces plantes contiennent dans leurs tissus, comme on sait, des doses notables de certains acides organiques.

J'ai étudié, sur trois sujets annuels : *Mesembrianthemum cristallinum*, *M. tricolor*, *Sedum azureum*, les variations des matières salines, toujours en proportions considérables, et celles des matières organiques, en prenant la plante totale à différents moments de sa végétation.

Ces trois plantes se comportent vis-à-vis do l'absorption de la potasse et de la chaux de façon assez différente ; la quantité d'eau qu'elles renferment est cependant très sensiblement la mêms à des époques comparables de leur végétation.

La base qui domine dans les cendres du *M. cristallinum* est la potasse ; chez le *M. tricolor*, cette base domine encore, mais elle est en moindre proportion que chez la plante précédente ; chez le *S. azureum*, c'est la chaux qui l'emporte sur la potasse.

L'excès de la chaux sur la potasse, ou réciproquement, n'altère donc pas le caractère ds plantes grasses que possèdent ces trois végétaux, c'est-à-dire de plantes à transpiration faible et à respiration peu active.

J'ai égalsment étudié chez ces végétaux les variations de l'azote et de l'acide phosphorique. L'azote amidé soluble, comparé à l'azote total, est en proportion très notable pendant toute la durée de la végétation et surtout vers la fin.

Le rapport entre les hydrates de carbone solubles dans l'eau et les hydrates de carbone saccharifiables est, sn général, plus élevé chez ce genre de plantes que chez les plantes annuelles ordinaires.

Il existe évidemment une relation entre la présence des acides organiques et la formation des hydrates de carbone; la persistance d'une dose élevée d'hydrates de carbone solubles jusqu'à la fin de la végétation s'explique si l'on admet que la plante transforme pendant le jour une partie des acides qu'elle contient en hydrates de carbone, l'inverse se produisant pendant la nuit à basse température.

La répartition des *acides organiques* dnns les plantes grasses aux diverses périodes de leur végétation est particulièrement intéressants à étudier en raison même de l'existence de grandes quantités de ces acides et de la proportion considérable des basss (potasse et chaux) contenues dans les cendres de ces plantes.

On sait qus les acides oxalique, malique, citrique, tartrique doivent être regardés comme les produits d'une respiration incomplète du végétal.

De plus, ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, il existe une relation entre la présence des acides et celle des hydrates de carbone solubles.

Le *Mesembrianthemum cristallinum* et le *Sedum azureum* ne contiennent, en proportions dosables, que deux acides : oxaliqus et malique. Chez le premier ds ces végétaux, la quantité d'acide oxalique total va sn diminuant à mssure que la plante avancs en âge, alors que la quantité d'acide malique va sans cesss en croissant. La somme des poids des acides oxaliqus et maliqus reste à peu près constante pendant touts la durée de la végétation et représente, en moyenne, 1/6 du poids total du végétal séché à 110°. L'acide oxalique ss détruit donc, peut-êtrs par simple oxydation, et la formation de l'acide maliqus serait indépendants de sa disparition. Il est, en effet, naturel de croire que l'acide oxalique représente l'avant-dernier terme de l'oxydation des hydrates de car-

bone, le terme ultime étant évidemment l'acide carbonique. On peut aussi supposer, mais sous toutes réserves, que l'acide malique prend naissance par réduction de l'acide oxalique des oxalates solubles : $2\,C^2H^2O^4 + H^8 = C^4H^6O^5 + 3\,H^2O$ sous l'influence de la fonction d'assimilation, ainsi que MM. Berthelot et G. André l'ont admis pour la formation de l'acide oxalique lui-même.

Dans le *M. cristallinum*, la proportion des hydrates de carbone solubles, faible au début de la végétation, augmente ensuite peu à peu. On peut penser que, l'acide malique étant le premier terme de l'oxydation des hydrates de carbone, sa proportion augmente avec la quantité de ceux-ci. Il est admissible, d'ailleurs, qu'un équilibre se produise entre les hydrates de carbone solubles et les acides, car, d'après A. Mayer, la réduction des acides végétaux dans les feuilles des plantes grasses insolées donne lieu à la production des mêmes substances que celles que fournit le gaz carbonique aérien.

Étant donnée la dose notable d'acide oxalique contenu dans la plante jeune, les phénomènes d'oxydation doivent être plus intenses à ce moment chez elle que dans une période plus avancée de son développement.

Ce qui caractérise donc la végétation du *M. cristallinum*, c'est, d'une part, la nature de ses cendres dans lesquelles prédomine toujours la potasse et, d'autre part, l'abondance de l'acide oxalique dans le jeune âge suivie de sa diminution progressive, laquelle coïncide avec une formation continue d'acide malique.

Le *Sedum azureum*, dont les cendres renferment plus de chaux que de potasse, se comporte d'une façon toute différente au point de vue de l'acidification.

La proportion de l'acide oxalique total y est toujours très faible ; les oxalates solubles disparaissent même vers la fin de la vie de la plante. On rencontre l'acide malique en quantité notable, même dans la plante très jeune, et la proportion de cet acide demeure à peu près constante pendant toute la durée de la végétation.

Les hydrates de carbone solubles existent en quantité relativement élevée dans le végétal dès le début de son développement.

En résumé, les deux plantes grasses examinées ici renferment toujours une dose d'eau considérable et très voisine dans chacune d'elles. La différence entre leur teneur respective en acides oxalique et malique peut être imputée à la nature et aux quantités différentes des bases

qu'elles contiennent, ainsi qu'à leur teneur inégale en hydrates de carbone solubles.

:

§ 7. — **COMPOSITION DES LIQUIDES QUI CIRCULENT DANS LE VÉGÉTAL**

Sur la composition des liquides qui circulent dans le végétal ; variations de l'azote dane les feuilles. *Compt. rend.*, CXLII, 106 (1906).
Sur les variations de l'acide phosphorique st de l'azote dans le suc dee fsuilles de csrtains végétaux. *Compt. rend.*, CXLII, 226 (1906).
Étude des variations de l'azote et de l'acide phosphorique dans les sucs d'une plante grasse. *Compt rend.*, CXLII, 902 (1906).
Sur la compoeition dss sucs végétaux extraits dee racines. *Compt. rend.*, CXLIII, 972 (1906).
Sur la composition des suce végétaux extraits des tiges et des feuilles. *Compt. rend.*, CXLIV, 276 (1907).
Sur la migration des principes solubles dans le végétal. *Compt. rend.*, CXLIV, 383 (1907).

L'extraction directe, à l'aide d'une pression convenable, des liquides que renferme la plante permet d'étudier la nature et la forme même des éléments essentiels à la nutrition qui circulent dans ses tissus. On ne peut songer, même en employant une pression très énergique, à retirer d'un végétal tous les liquides que celui-ci contient. Connaissant la teneur totale de la plante ou des parties de la plante en eau, d'une part, la quantité de liquids retiré par expression et le poids de l'extrait sec, d'autre part, on peut calculer quelle est la quantité totale de liquide, et aussi de matières en dissolution, qui est présente dans le végétal. Ceci suppose que la concentration des sucs est la même dans la partie du liquide extrait directement et dans celle qui demeure dans les débris végétaux. Cette supposition n'est pas absolument exacte, ainsi que je l'ai vérifié par des expressions successives : l'erreur n'est cependant pas très forte et j'admettrai, comme première approximation, l'identité de composition des sucs extraits avec ceux qui demeurent dans le végétal.

En procédant ainsi que je viens de le dire pour retirer les sucs d'une plante, on peut connaître, dans des conditions assez satisfaisantes, leur composition réelle à un moment donné, sans l'intervention d'aucun réactif; il suffit de filtrer, au bout de vingt-quatre heures de repos, le

liquide conservé dans un vase fermé en présence de quelques gouttes de toluène.

J'ai examiné, par ce procédé, les différences de composition que présentent les sucs extraits : 1° des feuilles d'une plante à végétation rapide, le *pavot* ; 2° des feuilles d'une plante à souche vivace, *Pyrethrum balsamita*, depuis le début de la végétation jusqu'au moment de la floraison, c'est-à-dire pendant toute la période de la vie active de la feuille.

Voici les faits dignes de remarque que cette étude met en évidence.

A mesure que les feuilles se déshydratent par suite des progrès de la végétation, la quantité d'azote total contenu dans 100 parties de suc diminue chez les feuilles de pyrèthre, alors que la quantité d'acide phosphorique total augmente. Chez les feuilles de pavot, dont la déshydratation est cependant plus rapide que celle des feuilles de pyrèthre, la quantité d'azote total contenu dans 100 parties de suc augmente pendant la durée du développement ; la proportion de l'acide phosphorique total est maxima au moment de la formation des boutons floraux. La concentration des sucs en azote et acide phosphorique solubles est notablement plus élevée chez les feuilles de la plante annuelle, à végétation rapide, que chezc elles de la plante vivace.

Si on prend le rapport entre l'azote total du suc correspondant à 100 parties de matière sèche et l'azote total contenu dans 100 parties de matière sèche, on trouve que ce rapport est plus élevé dans le cas des feuilles de pavot, plante annuelle, que dans celui de la pyrèthre. Par suite de l'évolution rapide de la première de ces plantes, des quantités considérables d'azote soluble (amidé), élaborées dans la feuille, sont mises en circulation afin de pourvoir aux besoins de la fructification.

L'étude de la migration de l'acide phosphorique, faite simultanément avec celle de l'azote, montre qu'il n'y a pas une relation absolue entre la migration de ces deux éléments. L'acide phosphorique semble, dans le cas d'une plante annuelle, telle que le pavot, émigrer plus vite hors de la feuille que l'azote lui-même. On peut admettre que, chez la plante annuelle, une partie de l'acide phosphorique quitte la feuille et se dirige vers l'ovule à l'état de phosphate minéral soluble ; une autre partie se déplaçant, de son côté, à l'état de combinaison avec la matière azotée.

L'examen des sucs extraits d'une plante grasse, *Mesembrianthemum*

cristallinum — chez laquelle j'ai antérieurement étudié la répartition des cendres et des acides organiques — m'a fourni les résultats suivants. Si on prend le rapport entre l'azote total du suc et l'azote total de la matière sèche, on remarque que ce rapport présente un maximum au début de la floraison du végétal. A ce moment, plus des trois quarts de l'azote total du végétal existent sous forme soluble. Le rapport entre l'acide phosphorique total du suc et l'acide phosphorique total de la matière sèche présente le même maximum à la même époque ; l'acide phosphorique se trouve alors en presque totalité $\left(\frac{98}{100}\right)$ sous forme soluble. Dans la plante examinée ici, il semble n'exister de combinaisons phospho-organiques insolubles qu'en faible quantité.

Quant au rapport entre l'acide phosphorique total du suc et l'azote total de ce même suc, il est remarquablement constant pendant toute la durée de la végétation.

J'ai supposé, dans ce qui précède, que la concentration des sucs végétaux était la même dans la portion du liquide extrait directement par pression et dans celle qui demeure dans les débris végétaux. Cette supposition n'est pas toujours exacte, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut. Dans le but d'approfondir cette question, j'ai soumis un certain nombre de plantes, prélevées à différents moments de leur végétation (en distinguant les racines, les tiges, les feuilles, préalablement réduites en pulpe), à l'action de pressions croissantes : la première de 3 kilogrammes, la seconde de 12 kgr. 5, la troisième de 25 kilogrammes par centimètre carré de surface.

J'ai examiné, à cet égard, trois plantes : le *topinambour*, la *carotte* et le *Phytolacca decandra*, plante vivace à racine volumineuse.

Suc extrait des racines. — Si on examine le rapport des cendres à l'extrait sec obtenu à 110° et celui de l'azote total à l'extrait, on trouve que la *composition* du suc est à peu près constante, quelle que soit la pression. Au contraire, la *concentration* du suc varie avec la pression. Cette concentration, plus élevée pour la pression la plus faible, diminue presque toujours, lorsque la pression, à laquelle la pulpe est soumise, augmente. Si on traduit ces phénomènes graphiquement et portant en abscisses la quantité d'eau contenue dans chaque échantillon de suc et en ordonnées l'extrait sec correspondant, les points obtenus seront en ligne droite si la concentration est constante ; ils se rangeront sur une

courbe lorsque cette constance n'aura plus lieu : tel est le cas des expériences actuelles.

Suc extrait des tiges et des feuilles. — Ici la *composition* du suc est encore à peu près constante, comme dans le cas des racines. Quant à la *concentration* de ce suc, elle est souvent invariable, quelle que soit la pression, à l'inverse de ce qui se passe avec le suc des racines.

Si on compare entre eux les chiffres que fournit l'extrait sec des racines du topinambour, aux différentes périodes de sa végétation, on remarque que cet extrait sec représente successivement 8,87 p. 100 du suc (18 juin), 15,53 (17 juillet, apparition des tubercules sur les racines), puis 19,54 (19 septembre, époque de la maturation des tubercules).

Entre la première et la troisième prise d'échantillon, l'augmentation de l'extrait est dans le rapport de 1 à 2,20; cet extrait s'est accru de 10,67 p. 100. La quantité d'eau contenue dans 100 parties de racines fraîches a varié de 84,87 à 78,08.

L'augmentation de l'extrait sec du suc des tiges est beaucoup plus considérable (dans le rapport de 1 à 4,63 de la première à la troisième expérience). La quantité d'extrait s'est accrue de 18,73 p. 100. Mais, pendant le même intervalle, la quantité d'eau contenue dans les tiges passait de 90,26 à 68,32 p. 100 de la matière fraîche.

L'augmentation de l'extrait sec des feuilles est seulement de 2,83 p. 100.

Chez le *Phytolacea*, l'augmentation de l'extrait sec des racines, tiges, feuilles, entre le 22 juin et le 10 septembre, est respectivement égale à 2,99; 3,06; 1,24 p. 100. Chez la carotte, l'augmentation de l'extrait sec des racines et celui de l'ensemble tiges et feuilles, entre le 6 juillet et le 3 septembre, est respectivement égale à 2,41 et 3,27 p. 100.

On conclut de ce qui précède que l'extrait sec des sucs retirés par pression des différents organes des plantes examinées augmente en valeur absolue à mesure que la plante se développe. Or, ces divers organes perdent, pendant leur développement, des quantités d'eau variables, souvent assez fortes. Pour savoir si, en réalité, la quantité de matière soluble augmente dans un organe, il faut prendre le rapport entre le poids de l'extrait sec total et celui de la matière sèche totale et comparer ces rapports entre eux aux différentes périodes de la végétation. Si ce rapport s'accroît, on pourra affirmer qu'il y a augmentation de matière soluble dans l'organe considéré. Dans le cas contraire, l'organe aura perdu une certaine quantité de matière soluble dont auront profité d'au-

tres organes. Enfin, lorsque ce rapport sera invariable, on pourra conclure que l'apport ou la production de matières solubles est exactement compensé par un départ égal de ces mêmes matières solubles.

Il ressort de l'examen des rapports $\frac{\text{Extrait sec total}}{\text{Matière sèche totale}}$ que la matière soluble augmente chez les racines de topinambour dans le rapport de 1 à 1,5, dans l'espace de trois mois, ainsi que chez celles du *Phytolacca*, dans l'espace de deux mois et demi. Chez ces deux végétaux, la racine joue donc bien le rôle d'organe de réserve. Dans la racine de carotte, le rapport n'a pas changé après deux mois de végétation. Dans les tiges du topinambour, l'accroissement de matière soluble est encore très marqué, puisque le rapport précédent, égal à 0,47 le 18 juin, prend une valeur beaucoup plus considérable (0,61) le 19 septembre, après avoir présenté un minimum (0,37) le 17 juillet, époque de l'apparition des tubercules sur les racines. La matière soluble s'est donc accumulée chez cette plante, aussi bien dans les racines et tubercules que dans la tige.

Dans les tiges du *Phytolacca*, le rapport en question a passé de 0,61 (22 juin) à 0,27 (10 septembre) : il y a donc diminution de matière soluble, alors qu'il y a enrichissement dans la racine pendant la même période. Chez les tiges et feuilles de carotte, le rapport s'est accrû, mais faiblement.

Dans le cas des feuilles de topinambour, le rapport est à peu près constant aux trois périodes d'évolution de la plante examinée : ce qui semble indiquer, à côté d'une production active de matière soluble (sucres), un départ égal de matière vers la tige et la racine. Quant aux feuilles de *Phytolacca*, la diminution du rapport implique l'existence d'un mouvement de sortie des matières solubles non compensé par une production correspondante. Chez les plantes de *Phytolacca* examinées, la floraison était abondante au 10 septembre, alors que le topinambour n'avait pas encore fleuri le 19 septembre. On peut donc expliquer la diminution du rapport précédent dans les feuilles de *Phytolacca* par cette circonstance que les feuilles fournissent de la matière soluble à la fois aux racines et aux graines en formation.

Les données que je viens de développer montrent comment on peut tirer parti de l'étude de la variation du poids des matières solubles qui constituent les extraits pour expliquer certaines particularités de la migration.

II. — TRAVAUX DE CHIMIE GÉNÉRALE

1° CHIMIE MINÉRALE

§ 1. — ÉTUDE DES SELS BASIQUES

Sur la chaleur de formation de l'oxychlorure de calcium. *Compt. rend.* (1881), XCII, 1452.
Sur les oxychlorures de strontium et de baryum. *Compt. rend.* (1881), XCIII, 58.
Sur les oxychlorures de magnésium. *Compt. rend.* (1882), XCIV, 444.
Sur les chlorures de zinc ammoniacaux. *Compt. rend.* (1882), XCIV, 963.
Sur les oxychlorures de zinc. *Compt. rend.* (1882), XCIV, 1524.
Sur les chlorures de plomb et d'ammoniaque et les oxychlorures de plomb. *Compt. rend.* (1883), XCVI, 435.
Sur les bromures ammoniacaux et les oxybromures de zinc. *Compt. rend.* (1883), XCVI, 703 ; *Bull. Soc. chim.* (2), XXXIX, 398.
Sur quelques sels doubles de plomb. *Compt. rend.* (1883), XCVI, 1502 ; *Bull. Soc. chim.* (2), XL, 14.
Sur la chaleur de formation des quelques oxychlorures et oxybromures de plomb. *Compt. rend.* (1883), XCVII, 1302.
Sur la chaleur de formation des oxychlorures de mercure. *Compt. rend.* (1884), XCVIII, 298.
Sur la chaleur de formation des oxybromures de mercure. *Compt. rend.* (1884), XCVIII, 515.
Sur l'oxychlorure de baryum. *Compt. rend.* (1884), XCVIII, 572.
Étude chimique et thermique de quelques oxychlorures métalliques. *Ann. Chim. phys.* (6), III, 66 (1884).

La connaissance du mode de préparation des sels basiques, de leur constitution, de leur chaleur de formation est une des questions les plus intéressantes de la chimie minérale. La plupart des métaux forment, en effet, des sels basiques. Or, ceux-ci servent souvent de termes inter-

médiaires à deux réactions successives et ils interviennent fréquemment par leur chaleur de formation pour déterminer le sens de ces réactions.

Dans une série de travaux exécutés sous la direction de M. Berthelot, travaux qui ont fait le sujet de ma *Thèse pour le Doctorat ès sciences*, j'ai donc étudié quelques oxychlorures et oxybromures métalliques, au point de vue de leur préparation et de leur chaleur de formation. J'ai, de plus, effectué des recherches purement chimiques sur certains chlorures et oxychlorures ammoniacaux de zinc ; j'ai obtenu des espèces nouvelles. J'ai également préparé des oxychlorures et oxybromures de plomb cristallisés. Je résumerai, ainsi qu'il suit, l'ensemble de ces recherches :

1° *L'oxychlorure de calcium*, $CaCl^2.3CaO.16H^2O$, préparé suivant la méthode classique, possède une chaleur de formation considérable ; il est formé à partir de $CaCl^2$ sol. + 3 CaO sol. + 16 H^2O liq. avec un dégagement de + 92 Cal. 4. J'ai modifié la préparation de ce corps en chauffant une solution de chlorure de calcium avec de la strontiane pulvérisée. Les longues aiguilles, qui se déposent par refroidissement, sont absolument exemptes de strontiane : celle-ci a déplacé une partie de la chaux, la chaleur de combinaison de $SrCl^2$ étant supérieure à celle de $CaCl^2$ tant à l'état anhydre qu'à l'état hydraté.

2° *L'oxychlorure de baryum*, que j'ai préparé le premier, est un corps cristallisant en lamelles nacrées, mélangées parfois d'une petite quantité de baryte, mais dont on peut obtenir une préparation à l'état de pureté absolue en suivant mes indications. Sa formule répond à $BaCl^2.BaO.5H^2O$. Sa chaleur de formation, à partir de l'eau liquide, est de + 38 Cal. 4 et de 31 Cal. 2 à partir de l'eau solide.

3° *L'oxychlorure de strontium*, non encore décrit avant mes recherches, et dont le mode de préparation se rapproche du précédent, possède une formule analogue : $SrCl^2.SrO.9H^2O$. Sa chaleur de formation, à partir de l'eau liquide, est de + 48 Cal. 88 ; à partir de l'eau solide, de 36 Cal. 02.

Tous ces corps sont très altérables par l'humidité et l'acide carbonique. Les résultats thermiques que m'ont fournis ces sels basiques montrent que la strontiane a une plus grande tendance à former un oxychlorure que la baryte, la chaleur de combinaison de l'oxychlorure de strontium dépassant de 10 calories environ celle de l'oxychlorure de baryum. Cette tendance est encore plus marquée avec la chaux, qui forme un

oxychlorure plus basique avec un dégagement de chaleur bien plus considérable.

4° Plusieurs *oxychlorures de magnésium* avaient déjà été décrits lorsque je me suis occupé de la question ; mais ils ne présentaient pas de composition définie. J'ai préparé le sel $MgCl^2 . MgO . 16H^2O$, de composition bien constante, dont la formule présente le même type que celles des oxychlorures de strontium et de baryum. Sa chaleur de formation, à partir du chlorure anhydre, de la magnésie hydratée et de l'eau liquide, est de + 41 Cal. 4.

5° L'étude des *oxychlorures de zinc* exigeait, au préalable, celle des chlorures ammoniacaux, dont la décomposition, au contact d'un excès d'eau, fournit précisément ces sels basiques. J'ai d'abord déterminé la chaleur de formation de plusieurs chlorures ammoniacaux, tels que : $ZnCl^2 . 5AzH^3 . H^2O$ + 74 Cal. 67 ; $2ZnCl^2 . 4AzH^3 . 1/2\ H^2O$ + 88 Cal. 5. Je montre que l'on peut facilement obtenir un composé dont la formule est voisine de celle du dernier chlorure ammoniacal, en dissolvant de l'oxyde de zinc dans le sel ammoniac.

J'ai préparé une série d'oxychlorures ammoniacaux, composés déjà signalés, mais imparfaitement connus, en traitant par un excès d'eau à 200°, et en tubes scellés, le chlorure ammoniacal de zinc, décrit en dernier lieu. J'ai ainsi obtenu, entre autres, le composé $ZnCl^2 . 3\ ZnO . 2\ AzH^3 . 5\ H^2O$, en lamelles brillantes.

Les chlorures et oxychlorures ammoniacaux sont décomposés par un excès d'eau avec formation d'oxychlorures de zinc amorphes. Ceux-ci peuvent être également produits par la méthode classique, qui consista à chauffer la chlorure avec l'oxyde en présence d'une petite quantité d'eau. La chaleur de formation des divers oxychlorures est la suivante :

$ZnCl^2 . 3\ ZnO . 5\ H^2O$ dégage + 6 Calories (eau liquide) ; $ZnCl^2 . 5\ ZnO . 8\ H^2O$ dégage + 5 Calories.

J'ai complété l'étude des sels halogénés ammoniacaux du zinc par celle des bromures, composés peu connus jusqu'ici. La dissolution de l'oxyde de zinc dans le bromure d'ammonium m'a fourni le bromure ammoniacal : $3\ ZnBr^2 . 6\ AzH^3 . H^2O$ (chaleur de formation = + 132 Cal. 1).

Ce corps, traité par l'eau chaude, ne fournit pas d'oxybromure, mais seulement de l'oxyde de zinc. Chauffé en tube scellé, à 200°, au contact de l'eau, il fournit un oxybromure ammoniacal de formule analogue à celle de l'oxychlorure : $ZnBr^2 . 2\ AzH^3 . 3\ ZnO . 5H^2O$. J'ai obtenu, de plus, un bromure ammoniacal $ZnBr^2 . 5\ AzH^3$ (chaleur de formation

= + 82 Cal. 24), analogue au chlorure ammoniacal. L'étude des oxybromures de zinc m'a montré que leur basicité était toujours plus grande que celle des oxychlorures préparés d'une façon analogue. Le rapport $\frac{ZnBr^2}{ZnO} = \frac{1}{4}$ le plus souvent, au lieu de $\frac{1}{3}$ dans le cas des oxychlorures.

6° J'ai fait précéder l'étude des *oxychlorures et oxybromures de plomb* de celle des chlorures doubles de plomb et d'ammonium. Ni le chlorure, ni le bromure de plomb ne fournissent, en solution aqueuse, de combinaison directe avec l'ammoniaque. J'ai obtenu des oxychlorures et oxybromures de plomb en décomposant certains chlorures et bromures doubles de plomb et d'ammonium par l'eau en tube scellé. Les chlorures et bromures doubles, préparés au moyen de la litharge et du chlorure ou du bromure d'ammonium, se prêtent seuls à cette transformation en sels basiques. Leur formule ne doit donc pas être écrite comme celle des sels doubles préparés par l'union directe du chlorure ou du bromure de plomb avec le chlorure ou le bromure d'ammonium. Ces derniers, en effet, se décomposent au contact de l'eau en régénérant les sels constituants sans fournir trace de sels basiques.

Il y a donc là un cas probable d'isomérie de ces sels doubles qu'il conviendra d'élucider plus tard.

J'ai obtenu, à l'état cristallisé, en tubes scellés, les sels basiques suivants : $PbCl^2 . PbO . H^2O$; $2 PbCl^2 . PbO . 2 H^2O$; $PbBr^2 . PbO . 3 H^2O$.

Pour obtenir la chaleur de formation des oxychlorures et oxybromures de plomb, j'ai, dans le calorimètre, traité ces corps — préparés à l'état amorphe par précipitation, au moyen de la potasse, de solutions de chlorure ou de bromure de plomb — par de l'acide chlorbydrique ou bromydrique étendus, saturés de $PbCl^2$ ou de $PbBr^2$. On n'avait donc pas à tenir compte de la chaleur de dissolution de $PbCl^2$ ou de $PbBr^2$. J'ai ainsi obtenu :

				Calories
PbO.	anhydre	+ $PbCl^2$	dégage	+ 6,52
2 —	—	+ $PbCl^2$	—	+ 9,24
3 —	—	+ $PbCl^2$	—	+ 10,60
PbO.	—	+ $PbBr^2$	—	+ 4,00
2 —	—	+ $PbBr^2$	—	+ 6,06
3 —	—	+ $PbBr^2$	—	+ 8,40

La chaleur dégagée croît donc de + 2 calories environ avec l'addition de 1 molécule d'oxyde de plomb. La chaleur de formation des oxybromures est inférieure de 2 calories environ à celle des oxychlorures correspondants.

7° *Les oxychlorures et oxybromures de mercure* m'ont fourni les chiffres suivants :

$HgCl^2 + HgO = + 3$ Cal. 3 ; $HgCl^2 + 2\,HgO = + 6$ Cal. 2 ;
$HgCl^2 + 3\,HgO = + 7$ Cal. 8 ; $HgCl^2 + 4\,HgO = + 9$ Cal. 8 ;

$HgBr^2 + HgO = + 3$ Cal. 2 ; $HgBr^2 + 2\,HgO = + 4$ Cal. 4 ;
$HgBr^2 + 3\,HgO = + 6$ Cal. 2 ; $HgBr^2 + 4\,HgO = + 7$ Cal. 8.

Ces données thermiques, indépendamment de leur valeur propre comme déterminations expérimentales numériques, offrent des applications nombreuses à l'étude des réactions salines, spécialement dans le cas où celles-ci donnent lieu à la formation de sels basiques; ce qui se présente fréquemment avec les sels métalliques.

§ 2. — ÉTUDE DES SELS AMMONIACAUX

Sur le sulfate de zinc ammoniacal et sur la séparation sn deux couches d'une solution purement aqueuse. *Compt. rend.* (1885), C, 241 ; *Bull. Soc. chim.* (2), XLIV, 272.

Sur quelques azotates basiques et ammoniacaux. *Compt. rend.* (1885), C, 639.

Sur le sulfate de cuivre ammoniacal et sur un sulfate basique de cuivre. *Compt. rend.* (1885), C, 1138.

Sur quelques combinaisons de l'acétamids avec lss chlorures métalliques. *Compt. rend.* (1886), CII, 115.

Sur quelques combinaisons ammoniacales du chlorurs de cadmium. *Compt. rend.* (1887), CIV, 908.

Sur quelques combinaisons ammoniacales du sulfate et de l'azotate de cadmium. *Compt. rend.* (1887), CIV, 987.

Sur quelques combinaisons ammoniacales des sels de nickel. *Compt. rend.* (1888), CVI, 936.

Sur quelques réactions des chlorures ammoniés ds mercure. *Compt. rend.* (1899), CVIII, 233 et 290 ; *Bull. Soc. chim.* (3), 1, 317.

Sur quelques modes de production des chlorures ammoniés de msrcure. *Compt. rend.* (1889), CVIII, 1108 et 1164 ; *Bull. Soc. chim.* (3), II, 145.

Sur la préparation et la réaction des chlorures ammoniacaux de mercure. *Compt. rend.* (1894), CXII, 879.

Sur quelques composés formés par le chlorure mercurique. *Compt. rend.* (1894), CXII, 955.

Après la publication de ma Thèse, j'ai continué l'étude d'un certain nombre de composés métalliques ammoniacaux ; les uns ne sont que des composés d'addition, en ce sens que l'ammoniaque peut en être facilement dégagée quand on fait bouillir ces corps avec un alcali fixe (d'après les idées actuelles, ils représenteraient plutôt les sels d'une base métallique ammoniacale complexe). Les autres (composés ammoniés du mercure) sont fort différents des précédents : ils comportent le radical métallique $(AzHg^2)'$. Voici le résumé de ces recherches :

1° J'ai observé, dans la préparation d'un sulfate de zinc ammoniacal, un curieux phénomène de séparation en deux couches d'un liquide purement aqueux. Je dissous, dans de l'ammoniaque à 25 p. 100, 100 grammes de sulfate de zinc cristallisé en évitant toute élévation de la température. Je sature ensuite rapidement cette solution, bien refroidie, par un courant de gaz ammoniac. Au bout de quelque temps apparaissent dans le liquide des stries d'apparence huileuse. Le liquide devient opalin. Lorsqu'on abandonne celui-ci au repos, on voit se former deux couches bien distinctes, non miscibles. Si, sans se préoccuper de cette séparation en deux couches, on continue à faire passer le courant gazeux, la couche inférieure reste seule et il se produit un volumineux précipité de fines aiguilles $SO^4Zn.\ 4\ AzH^3.3\ H^2O$. Abandonnée à elle-même, la couche inférieure ne cristallise pas le plus souvent ; cependant, elle peut, après plusieurs jours, laisser déposer de grands cristaux tabulaires de même composition que celle des aiguilles ci-dessus. Parfois, la couche inférieure est, en quelque sorte, à l'état de sursaturation et ne fournit pas spontanément de cristaux ; elle se prend alors en une masse cristalline par addition d'un petit cristal.

L'analyse séparée des deux couches liquides montre que la couche supérieure, dont la densité oscille aux environs de 0,95, n'est guère qu'une solution aqueuse d'ammoniaque contenant en dissolution une faible quantité de sulfate de zinc (1 à 2 p. 100 de zinc). La couche inférieure, dont la densité oscille entre 1,25 et 1,30, possède une composition à peu près constante. Le rapport $\frac{Zn}{AzH^3}$, qui était égal à $\frac{1}{4}$ dans

les cristaux de la couche inférieure, est égal à $\frac{1}{6}$ dans le liquide même de cette couche. On peut donc considérer ce liquide, de composition constante, comme un sulfate ammoniacal de zinc particulier, insoluble ou très peu soluble dans l'ammoniaque aqueuse.

2° On sait que si on traite par un excès d'ammoniaque du sulfate de cuivre pulvérisé et si on évapore cette solution, on obtient de très beaux cristaux $SO^4Cu.\ 4\,AzH^3.\ H^2O$. Si on sature à froid par un courant de gaz ammoniac une solution de aulfate de cuivre, de fines aiguilles d'un bleu violacé apparaissent et, en prolongeant suffisamment le courant gazeux, on arrive à précipiter complètement la totalité du cuivre sous forme d'un sulfate ammoniacal de même formule que le précédent. Celui-ci est donc insoluble dans l'ammoniaque concentrée, comme le sulfate de zinc de l'expérience précédente.

J'ai étudié ensuite certains produits de la décomposition du sulfate de cuivre ammoniacal, et je montre que le sulfate basique : $2SO^3.7\,CuO.7H^2O$ prend naissance dana un grand nombre de réactions.

3° J'ai préparé un nitrate de zinc ammoniacal : $Zn(AzO^3)^2 4AzH^3.\ 2/3H^3O$, corps cristallin, très déliquescent. Cette préparation ne donne pas lieu à la séparation du liquide en deux couches, comme dans le cas du sulfate. Traité par l'eau froide ou à 200° en tubes scellés, ce nitrate se décompose avec formation d'oxyde de zinc seulement.

L'oxyde de zinc se dissout difficilement dans une solution de nitrate d'ammonium; il se produit, par refroidissement, un nitrate basique de zinc ammoniacal que l'eau chaude décompose avec la formation d'oxyde. Le nitrate d'ammonium dissout également la litharge. Par refroidissement, il se dépose un nitrate basique de plomb : $(AzO^3)^2Pb.\ PbO.2\,H^2O$. L'eau-mère de ce composé, chauffée en tubes scellés à 225°, avec un excès d'eau, fournit un précipité cristallin d'un nitrate plus basique : $(AzO^3)^2Pb.\ 2\,PbO.\ 4\,H^2O$.

4° J'ai repris l'étude des combinaisons que forme le chlorure de cadmium avec l'ammoniaque pour comparer entre eux les composés ammoniacaux du zinc, du cuivre, du nickel et du cadmium. Le cadmium fournit plusieurs chlorures l'un $CdCl^2.\ 5AzH^3$, obtenu en saturant de gaz ammoniac à froid une solution de chlorure dans l'ammoniaque, possède une formule analogue à celles des chlorure et bromure de zinc ammoniacaux $ZnCl^2.5AzH^3.H^2O$; $ZnBr^2.5AzH^3$. J'ai obtenu de même le chlorure de cuivre $CuCl^2.\ 5\,AzH^3.3\,H^2O$.

5° J'ai établi également les rapprochements que l'on peut faire entre les sulfates et nitrates de cadmium ammoniacaux et les sels correspondants du zinc et du cuivre. Le sulfate ammoniacal $CdSO^4.4AzH^3.2H^2O$ est du même type que les sulfates ammoniacaux de zinc et de cuivre. Le nitrate ammoniacal $(AzO^3)^2 Cd.6AzH^3$ possède un type qui diffère de ceux des nitrates ammoniacaux de zinc et de cuivre, mais qui est le même que celui du nitrate de nickel ammoniacal.

6° Je n'ai pu préparer qu'un seul chlorure ammoniacal de nickel $NiCl^2.6AzH^3$, identique à celui décrit par Erdmann, soit par redissolution à une faible chaleur, au sein de leur eau-mère, des cristaux obtenus en faisant passer à froid un courant prolongé d'ammoniaque dans le chlorure de nickel, soit en saturant de gaz ammoniac une solution d'oxyde de nickel dans le chlorure d'ammonium.

J'ai préparé un sulfate $NiSO^4.5AzH^3.7H^2O$, ainsi qu'un sulfate double de nickel et d'ammonium avec excès d'ammoniaque en saturant par du gaz ammoniac à froid une solution de 1 molécule d'oxyde de nickel dans 2 molécules de sulfate d'ammonium. Ce sel : $NiSO^4.(AzH^4)^2SO^4.6AzH^3 + 3H^2O$ cristallise en gros prismes orthorhombiques bleus.

Il n'existe qu'un seul nitrate de nickel ammoniacal, répondant à la formule : $Ni(AzO^3)^2.6AzH^3.1\,1/2\,H^2O$.

7° Je me suis borné, dans l'étude des sels ammoniés de mercure, à celle de l'action du chlorure mercurique sur l'ammoniaque. La précipitation, faite à froid seulement, du chlorure mercurique par l'ammoniaque conduit à des corps dont le premier terme est le chlorure de mercurammonium, ou chloramidure de mercure de Kane et Millon, AzH^2HgCl, et le dernier, le chlorure d'oxydimercuriammonium, $AzHg^2Cl.H^2O$.

Pour observer ces transformations dans les meilleures conditions possibles, j'ai opéré avec des solutions étendues et titrées de bichlorure et d'ammoniaque. Il existe deux réactions antagonistes : celle de l'eau d'une part, qui, agissant sur le chloramidure, tend à produire du chlorure d'oxydimercuriammonium, et celle, inverse, du sel ammoniac, qui tend à reconstituer le chloramidure :

$$2AzH^2.HgCl + H^2O = AzH^4Cl + AzHg^2Cl.H^2O.$$

Suivant que l'eau ou le sel ammoniac est en excès, c'est la seconde ou la première action qui a lieu. J'étudie les conditions de stabilité

réciproque de ces deux systèmes soumis à l'influence de l'eau ou du sel ammoniac.

Je donne également un procédé commode pour analyser les chlorures ammoniés et obtenir l'intégralité de leur azote sous forme d'ammoniaque.

Si, au lieu de faire agir uniquement l'ammoniaque sur le chlorure mercurique, on introduit dans la solution de bichlorure une quantité équivalente de potasse, de façon à former une certaine quantité d'oxyde jaune, et que l'on verse sur celui-ci une solution de sel ammoniac, il se produit, partiellement au moins, un nouveau composé, le chlorure de tétramercuriammonium de Weyl : $AzHg^2Cl$. J'ai étudié la nature des précipités complexes qui se forment dans cette réaction et déterminé la stabilité de chacun des constituants.

Le chlorure mercurique ammoniacal de Mitscherlich $HgCl^2.2\ AzH^3$ peut être préparé de plusieurs façons. En faisant agir l'ammoniaque sur une dissolution d'oxyde jaune de mercure dans le sel ammoniac, on obtient un précipité caséeux, combinaison de 1 molécule de chloramidure avec 1 molécule de chlorure ammoniacal. Si on chauffe ce précipité à 100° en tube scellé avec un excès d'ammoniaque, on obtient le chlorure ammoniacal $HgCl^2.2\ AzH^3$. J'indique encore d'autres modes de production de ce corps, ainsi que l'existence d'un autre chlorure ammoniacal : $HgCl^2.AzH^3$.

J'ai réussi à préparer certains chlorures doubles ammoniacaux de zinc et de mercure, en dissolvant dans le sel ammoniac, soit les deux oxydes métalliques, soit un oxyde et un chlorure. J'ai ainsi obtenu le composé : $4\ ZnCl^2.HgCl^2.\ 10\ AzH^3.\ 2\ H^2O$. Il semble ici que chaque chlorure ait conservé, dans ce sel double, son type primitif de chlorure ammoniacal.

A propos des dérivés ammoniacaux du chlorure mercurique, j'ai repris l'action du bichlorure sur l'aniline et préparé deux composés de substitution : $5\ C^6H^5AzH.\ HgCl + 2\ HgCl^2$ et $3\ C^6H^5AzH.\ HgCl + 2\ HgCl^2$. Avec la benzylamine les résultats sont plus nets ; la présence du groupe AzH^2 dans la chaîne latérale de ce corps le rapprochant de l'ammoniaque ou des amines grasses. J'ai préparé le dérivé d'addition : $C^6H^5.\ CH^2.\ AzH^2.\ HgCl^2$ et le composé de substitution : $C^6H^5.\ CH^2.\ AzH.\ HgCl$.

Des corps azotés neutres, tels que l'acétamide, peuvent aussi

entrer en combinaison avec certains chlorures ($CuCl^2$, $CdCl^2$, $HgCl^2$, $NiCl^2$, $CoCl^2$) et fournir des produits bien cristallisés.

§ 3. — ÉTUDE DES SELS BASIQUES MIXTES

Action de l'oxyde de plomb sur quelques chlorures dissous. *Compt. rend.* (1887), CIV, 359.
Action de l'oxyde de mercure sur quelques chlorures dissoue. *Compt. rend.* (1887), CIV, 431.
Action de certains oxydes sur les chlorures de zinc et de manganèse dissous. *Compt. rend.* (1888), CVI, 854.

L'étude des oxychlorures métalliques m'a conduit à rechercher s'il n'était pas possible d'obtenir des corps définis en traitant des dissolutions aqueuses de certains chlorures par l'oxyde d'un autre métal que celui du chlorure (un seul corps avait été obtenu jusqu'ici dans ce sens : c'était une combinaison d'oxyde de mercure avec le chlorure de calcium).

Je suis parvenu à isoler certains oxychlorures mixtes; je décrirai les plus importants.

Une solution concentrée de chlorure de calcium portée à l'ébullition dissout la litharge; il se fait, par refroidissement, un oxychlorure mixte : $CaCl^2$. CaO. 2 PbO. 4 H^2O, cristallisé, qui, abstraction faite de l'eau, conserve le type de l'oxychlorure de calcium $CaCl^2$. 3 CaO. 16 H^2O, dans lequel 2 molécules PbO prennent la place de 2 CaO.

L'emploi des chlorures de baryum et de magnésium ne m'a pas fourni de résultats bien nets. Au contraire, le chlorure de strontium m'a fourni : $SrCl^2$. 2 PbO. 5 H^2O, dans lequel le type de l'oxychlorure de strontium n'est pas conservé. Le chlorure de baryum et l'oxyde jaune de mercure m'ont fourni le sel basique : $BaCl^2$. HgO. 6 H^2O, conservant le type de l'oxychlorure $BaCl^2$. BaO. 6 H^2O ; il en est de même du corps suivant : $SrCl^2$. HgO. 6H^2O.

Tous ces corps sont de véritables oxychlorures, qui se rapprochent des oxychlorures proprement dits par leur extrême altérabilité au contact de l'eau.

A la description de ces composés, j'ajouterai les suivants :

Le chlorure de zinc et l'oxyde de mercure ne semblent pas devoir

s'unir pour former des oxychlorures complexes ; il en est de même du chlorure de zinc et de la litharge. Mais ce dernier chlorure s'unit à l'oxyde de cuivre en fournissant une poudre verte, qui peut se formuler ainsi : $(ZnCl^2. ZnO. 2 CuO) (ZnCl^2. 3 CuO) + 6 H^2O$. Le chlorure de manganèse et l'oxyde de cuivre se combinent avec production d'un composé vert : $MnCl^2. 3 CuO. 3 H^2O$.

Je n'ai pas réussi, malgré de très nombreuses tentatives, à préparer des oxychlorures ammoniacaux complexes.

§ 4. — ÉTUDES DIVERSES

Sur l'acide bismuthique. *Compt. rend.* (1891), CXIII, 860.
Sur quelques propriétés de l'acide bismuthique. *Compt. rend.* (1892), CXIV, 359.

On a attribué à l'acide bismuthique une formule analogue à celle de l'acide azotique. Mais l'existence de bismuthates bien définis a été niée ; on a même fini par refuser au composé BiO^3H le nom d'acide, car sa composition et sa couleur même peuvent varier suivant les conditions de sa préparation.

J'indique les conditions de la préparation de deux bismuthates acides $4 BiO^3K. 3 BiO^3H$; $BiO^3K. BiO^3H$, ainsi que celle d'une combinaison de l'acide bismuthique avec son anhydride : $BiO^3H. Bi^2O^5$.

Action des acides sulfureux et sulfhydrique sur la pyridine. *Compt. rend.* (1900), CXXX, 1714 ; *Bull. Soc. chim.* (3), XXIII, 663.

L'union des acides sulfureux et sulfhydrique en présence de l'eau fournit, comme on sait, un mélange d'acides tétra et pentathionique. J'ai examiné ce qui se passe quand on emploie comme dissolvant de ces deux gaz un corps à tendance peu basique, la pyridine. Celle-ci, saturée de gaz sulfureux, fournit un produit d'addition, en belles lamelles jaunes, très altérables : $C^5H^5Az. SO^2$.

Si, après avoir saturé de la pyridine sèche par le gaz sulfureux, on fait passer, en refroidissant fortement et jusqu'à refus, un courant d'acide sulfhydrique sec, le liquide, d'abord jaune, se décolore partielle-

ment et se prend en une masse sirupeuse. Celle-ci, essorée et dissoute dans l'alcool absolu, abandonne de belles lamelles blanches qui, séchées sur du papier d'abord, puis à 100° à l'étuve, répondent à la formule d'un tétrathionate de pyridine : $(C^5H^5Az)^2 S^4O^6H^2$. Ce corps, fusible vers 135°, se dissout aisément dans l'eau et l'alcool. J'ai préparé un trithionate en mélangeant d'abord la pyridine avec son volume d'eau, puis saturant, comme plus haut, par SO^2 d'abord, puis par H^2S. Le passage de ce dernier gaz produit un volumineux précipité de soufre, et le liquide devient visqueux. On le filtre et on l'expose dans le vide, où il se prend en une masse cristalline. Il suffit de reprendre par l'eau tiède et de faire cristalliser plusieurs fois pour obtenir de magnifiques cristaux transparents répondant à la formule : $(C^5H^5Az)^2S^3O^6H^2$.

2° CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'ammoniaque et de l'eau sur le chloroforme. *Compt. rend.* (1886), CII, 553.
Action de l'eau et de l'ammoniaque sur le chlorure de méthylène. *Compt. rend.* (1886), CII, 1474.

La décomposition du chloroforme par l'ammoniaque étendue, effectuée à 225° en tubes scellés, fournit de l'oxyde de carbone et un mélange de formiate et de chlorure d'ammonium, dans la proportion de 1 molécule du premier pour 6 du second (pour 2 mol. de chloroforme décomposées). L'eau seule, à 225°, décompose de même le chloroforme. Mais on ne retrouve plus, parmi les produits de décomposition, qu'une partie seulement de l'acide formique produit; le reste se changeant, à cette température, en eau et oxyde de carbone.

Le chlorure de méthylène est détruit totalement par l'eau seule en tubes scellés à une température de 180°, suffisamment prolongée. Il se produit des acides chlorhydrique et formique, ainsi que du chlorure de méthyle. Ce dernier est, lui-même, saponifié ultérieurement avec formation d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique. L'oxyde de carbone, peu abondant, qui se dégage à l'ouverture des tubes, provient de la décomposition partielle de l'acide formique.

Au contact de l'ammoniaque en solution aqueuse étendue, la destruction du chlorure de méthylène a lieu avec facilité et à une température

plus basse que dans le cas de l'eau. Il se fait du formiate et du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de monométhylamine, sans traces de cyanures.

Sur la façon dont se comporte à la distillation un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique. *Compt. rend.* (1897), CXXV, 1187; *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 278 et 285.
Sur les combinaisons de la pyridine et de la triméthylamine avec les acides formique et acétique. *Compt. rend.* (1898), CXXVI, 1105.

On sait que deux liquides miscibles, à points d'ébullition différents, fournissent à la distillation une série de mélanges que des fractionnements successifs séparent finalement en espèces chimiques définies. Il est cependant des cas où cette séparation est très difficile, sinon impossible, et dans lesquels on observe des anomalies intéressantes dans la façon dont se comportent les points d'ébullition. J'ai étudié à cet égard le cas d'un mélange de trois acides volatils (propionique, acétique, formique), pris séparément, avec un corps liquide à propriétés basiques faibles, la pyridine. Il y a combinaison entre ces acides et la pyridine, car, au moment du mélange, il y a échauffement notable. Cependant, le titre acide, pris au moyen de la baryte avec le concours du tournesol et de la phtaléine, sur lesquels la pyridine seule n'agit pas, répond presque exactement à la dose de l'acide qui entre réellement dans la combinaison à la température ordinaire. A un moment donné, le point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, de semblables mélanges est constant, ainsi que la composition centésimale du liquide distillé, et cependant une pareille association est instable. Il suffit, pour le montrer, de distiller, sous pression réduite, le liquide qui a passé, à point fixe ou à peu près, sous la pression ordinaire. On observe alors que ce liquide se scinde en plusieurs produits, de composition différente du produit primitif, parmi lesquels on retrouve parfois, mais en faible quantité, une certaine proportion du liquide initial.

Ainsi, si on mélange 1 molécule d'acide propionique et 1 molécule de pyridine, soit en tout 153 grammes, on obtient, après 6 tours de fractionnement, 51 grammes d'un liquide bouillant à 150-151° ($H = 760$ mm.) et dont la composition répond à : $2\,C^3H^6O^2 + C^5H^5Az$

Le titre acide de ce liquide, pris directement avec la baryte, montre

que la pyridine n'a pas neutralieé une dose seneible d'acide propionique. Le mélange est donc entièrement dissocié; il bout 11° plus haut que l'acide propionique et 37° plue haut que la pyridine. On rencontre exactement les mêmee particularités avec les acides acétique et formique.

On accuse bien cet état de dissociation lorsqu'on distille un pareil liquide sous pression réduite. Ce liquide ne bout pae à point fixe et, si on le fractionne de degré en degré, on trouve à l'analyse des chiffree qui diffèrent assez notablement de ceux du mélange primitif avant qu'il ait été soumis à la distillation dans le vide.

Si on distille un mélange de molécules égales d'acide formique et de pyridine, on trouve, dans lee portions qui passent, d'autant plus d'acide formique, c'est-à-dire du liquide qui bout le plus bas, que le point d'ébullition s'élève davantage. Ainsi, la portion la plus abondante du liquide qui distille dans le cas présent (les 2/5 du liquide initial) bout à 150-155° et contient 55,62 p. 100 d'acide formique. Le même fait a lieu lorsqu'on distille dane le vide un pareil mélange.

Le caractère instable dee composés ci-dessus décrits est facilement mis en évidence lorsqu'on prend leur densité de vapeur. A leur température d'ébullition, ils sont complètement dissociés en leurs composants.

Comme suite naturelle aux recherches que je viens d'exposer, j'ai examiné la façon dont ee comportent à la distillation lee acidee formique et acétique dans lesquels on a dissous de la triméthylamine. Si on eature de l'acide formique par cette base tertiaire et qu'on distille le produit de la réaction, celui-ci, après avoir perdu à l'état gazeux une certaine quantité de triméthylamine, passe en presque totalité entre 180 et 185° (H = 766 mm.), et sa composition eet repréeentée par : $5\ CH^2O^2.2(CH^3)^3Az$. Distillé dans le vide (H = 16 mm.), il ne change pas de composition et passe entièrement à 95°,5. A l'état de vapeur, il est cependant complètement dissocié, sa densité de vapeur conduisant à un poids moléculaire qui n'est que le septième du poids réel. Le mélange d'acide acétique et de triméthylamine se conduit comme le précédent.

Sur quelques bases dérivées de la pipéridine. *Compt. rend.* (1898), CXXVI, 1797.

J'ai soumis à une nouvelle étude les bases qui dérivent de l'union de

la pipéridiue avec certains carbures éthyléniques (éthylène, propylène, triméthylène). La baee $(C^5H^{10}Az)^2C^2H^4$ bout à 261°; elle forme très facilement avec de l'eau un hydrate à 3 molécules H^2O. J'ai obtenu, dans l'action de la potasse sur un mélange de bromure de propylène et de pipéridine, une nouvelle base : la dipipéridine-métbyléthylène $(C^5H^{10}Az)^2CH(CH^3)CH^2$ (point d'ébullition, 268°) et, avec le bromure de triméthylène, la dipipéridine-triméthylène (point d'ébullition, 278°). La première de ces bases fournit un hydrate très peu stable, dont la composition n'a pu être fixée; la seconde fournit un hydrate à 8 molécules d'eau. La dibrombydrine α m'a fourni une base bouillant à 171-172° (H = 15 mm.), la triméthylenoldipipéridine $(C^5H^{10}Az)\ CH^2.CH\ (OH).CH^2(C^5H^{10}Az)$; la dibromhydrine β, une base bouillant à 114-115° (H = 17 mm.), la métbyloléthylène-dipipéridine $(C^5H^{10}Az)\ CH^2.CH\ (CH^2.OH)\ (C^5H^{10}Az)$. Ces deux dernières bases ne donnent pas d'hydratee.

Sur l'alcool furfurique. *Compt. rend.* (1899), CXXVIII, 1035.

J'ai déterminé la chaleur de combustion de cet alcool; elle est de 612 Cal. 5 à volume constant et de 612 Cal. 78 à pression conetante pour $C^5H^6O^2$. Sa chaleur de formation, depuis les élémente, est égale à + 65 Cal. 72. MM. Berthelot et Rivals, ayant comparé l'arabinose au furfurol, ont montré que la différence entre leure chaleurs de formation eet égale à : 259,4 — 49,7 = 209 Cal. 7, c'est-à-dire sensiblement à la chaleur qui répond aux 3 molécules d'eau éliminées $(C^5H^{10}O^5 = C^5H^4O^2 + 3H^2O)$. Si on compare de même l'arabite à l'alcool furfurique, on trouve que l'arabite diffère de eelui-ci par $3H^2O$ en plus. Si de la chaleur de formation de l'arabite, 273 calories, on retranche la cbaleur de formation de $3H^2O$, soit 207 calories, on trouve 66 Cal. 5, c'est-à-dire presque exactement la chaleur de formation, à partir des éléments, de l'alcool furfurique. La transformation de l'arabite en alcool furfurique donne donc lieu à un phénomène thermique à peu près nul, précisément comme la transformation de l'arabinose en furfurol.

III. — TRAVAUX DE CHIMIE EXÉCUTÉS EN COLLABORATION AVEC M. BERTHELOT

Je rappelle ici brièvement les travaux que j'ai exécutés avec M. Berthelot entre les années 1884 et 1899.

1° CHIMIE AGRICOLE

§ 1. — RECHERCHES GÉNÉRALES SUR LA VÉGÉTATION

Étude sur la marche générale de la végétation dans une plante annuelle. *Annales de chimie et de physique* (6), V, 592 (1885).
Sur l'existence et sur la formation des azotates dans le règne végétal. *Annales* (6), VIII, 5 (1886).
Nouvelles recherches sur la marche générale de la végétation. *Annales* (7), IX, 5 et 145 (1896).

L'étude de la formation d'un principe immédiat déterminé d'une plante exige l'étude complète de la vie de la plante pendant toute la période de sa végétation. Il est donc indispensable, pour établir l'équation de celle-ci, de l'examiner depuis la graine qui l'engendre jusqu'à sa fructification. Il convient, de plus, de ne pas opérer sur une espèce unique : on doit multiplier les termes de comparaison.

Les recherches que nous avons entreprises sur la marche générale de la végétation, dans une plante annuelle, ont porté sur sept espèces de la famille des Amarantacées et sur deux de la famille des Borraginées. Ces plantes avaient été choisies à dessein, comme contenant une grande quantité de nitrates, la formation de ceux-ci ayant été l'objet spécial de nombreuses expériences de notre part.

Nous avons étudié la répartition des principes immédiats dans toutes

les parties de la plante : racines, tiges, feuilles, inflorescences, graines, en prélevant des échantillons à des moments aussi bien définis que possible de la végétation.

On a déterminé, par l'analyse, la proportion des éléments suivants :

Eau et matière fixe.

Matières minérales solubles et insolubles : L'incinération est pratiquée à une température aussi basse que possible ; un lavage ultérieur à l'eau chaude sépare les cendres solubles des cendres insolubles.

Composés azotés : les nitrates sont dosés par ébullition de l'extrait aqueux de la plante, avec un mélange de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique ; le volume de bioxyde d'azote dégagé répondant exactement à un poids déterminé d'acide azotique. La masse principale de l'azote se trouve sous forme albuminoïde. Pour l'estimer correctement et n'être pas gêné par la présence des nitrates, on traite la matière, séchée à 100°, par l'alcool étendu qui dissout les nitrates sans toucher aux principes azotés proprement dits, comme nous l'avons spécialement vérifié. Sur le résidu, on dose l'azote par la chaux sodée. On peut également faire un dosage d'azote par le procédé de Dumas, et doser ensuite l'azote des nitrates sur un autre échantillon; la différence fournit l'azote albuminoïde.

Composés hydrocarbonés solubles et insolubles. On les sépare ainsi. On traite par l'alcool à 60° un poids connu de matière sèche ; on chauffe légèrement, on laisse reposer, on décante et on renouvelle ce traitement trois ou quatre fois. La partie insoluble est desséchée à l'étuve et pesée ; on y dose l'azote par la chaux sodée et on en déduit le poids des albuminoïdes comme d'habitude. En retranchant ce dernier poids du poids total de la matière insoluble, on obtient sensiblement le poids des hydrates de carbone insolubles : amidon, ligneux. La partie soluble, évaporée à sec au bain-marie, fournit le poids des nitrates et des hydrates de carbone solubles : sucres, gommes, dextrines.

Les dosages qui viennent d'être indiqués, effectués sur chaque partie de la plante, permettent donc d'étudier la genèse, la répartition et le rôle de chacun de ces principes immédiats à tous moments de la végétation.

La présence des nitrates dans les végétaux peut être regardée comme presque universelle. L'intérêt qui s'attache à la connaissance de la répartition des nitrates, dans les différentes parties de la plante, est considé-

rable ; c'est, en effet, principalement dans lee feuilles, organes de la synthèse chlorophyllienne, que les albuminoïdes prennent naissance et émigrent eneuite, en majeure partie, vers la graine.

Dans un mémoire ultérieur qui a porté sur l'étude du lupin, du blé, de la luzerne et même sur une espèce ligneuse, le Robinia, nous ne nous sommes pas bornée à la séparation des groupes généraux de principes immédiats; nous y avons joint l'analyse élémentaire, qui conduit à des notions nouvelles, particulièrement en ce qui concerne les matières insolubles. Il nous a ainsi été possible d'examiner, non seulement les changements qui se produisent dans la répartition de la matière minérale, mais aussi toutes lee variations de la matière organique proprement dite : hydrates de carbone, graisses, albuminoïdes, et de suivre très exactement les progrès et les transformations successives de la matière combustible du végétal.

§ 2. — SUR LE ROLE DE QUELQUES ACIDES VÉGÉTAUX

Recherches sur la végétation; sur les carbonates dana les plantes vivantes. *Annales* (6), X, 85 (1887).

Recherchea sur l'acide oxalique dans la végétation. *Annales* (6), X, 289 (1887).

Sur une relation entre la formation de l'acide oxalique et celle dee principes albuminoïdes dane certains végétaux. *Annales* (6), X, 350 (1887).

Lee végétaux ne renferment pas eeulement de l'acide carbonique libre, éliminable par l'action de la diffusion et du vide, mais aussi de l'acide carbonique combiné, susceptible d'intervenir dans les échanges qui ont lieu entre les plantes et l'atmosphère ambiante. Pour cette série de recherches, on a mis en œuvre dee végétaux appartenant à des familles variées; lee uns contenant de grandes quantités d'acide oxalique (oseille), les autree riches en nitrates (amarantes), d'autres (glaciale) remarquablee par la dose d'eau énorme qu'ils renferment.

Toutes cee plantes contiennent des carbonates solubles et insolubles. L'acide carbonique augmente pendant la conservation dee plantes humidee ou placées sous l'eau ; cet accroissement est dû, en partie, à des fermentations. Mais il se forme aussi dee carbonates par des dédou-

blements proprement dits, résultant d'une simpls hydratation opérée à froid. L'action de l'eau bouillante forme également, et plus nettement encore, des carbonates par dédoublement : ce qu'on peut expliquer par la transformation de certains principes éthérés, analogues aux éthylcarbonates.

L'étude de la répartition de l'acide oxalique, que nous avons dosé à l'aide d'un nouveau procédé très exact, montre que, chez l'oseille, au début de sa végétation, les oxalates abondent, surtout dans les feuilles. Ils entrent même sous forme insoluble dans la racine, ainsi que dans les pétioles et les limbes des feuilles. Chez l'amarante, les oxalates se rencontrent surtout à l'état insoluble, la dose énorme de nitrates que contient cette plante ne laissant à l'acide oxalique que la chaux. Chez la glaciale, les oxalates se rencontrent sous les deux formes ; les feuilles étant, comme toujours, le siège principal des uns et des autres.

La formation de l'acide oxalique s'effectuant principalement dans la feuille, organe de réduction, nous avons recherché s'il existait une relation entre cette formation et celle des principes azotés. On peut regarder l'acide oxalique comme provenant d'une réduction incomplète de l'acide carbonique ; il doit donc se rencontrer dans la plante un produit complémentaire, plus riche en hydrogène que les hydrates de carbone : le rapport entre ls volume de l'oxygène exhalé et celui de l'acide carbonique absorbé ne s'écartant guère de l'unité. Puisque la formation de l'acide oxalique $C^2H^2O^4$ aux dépens du groupement $(CH^2O)^n$, produit direct de la synthèse chlorophyllienne, exige celle d'un principe complémentaire plus hydrogéné que les hydrates de carbone — ainsi que le montre l'équation : $2\,(CH^2O) + 2\,H^2O = C^2H^2O^4 + H^6$ — les principes albuminoïdes, rencontrés notamment chez l'oseille en forte quantité, doivent satisfaire à cette condition. Ces principes contiennent, en effet, l'excès d'hydrogène signalé par toutes les analyses dans la composition élémentaire des végétaux.

§ 3. — ÉTUDE DES COMPOSÉS AZOTES DE LA TERRE VÉGÉTALE

Sur la formation ds l'ammoniaque dans la tsrre végétale soumise à l'action ds divers réactifs et sur son dosage. *Annales* (6), XI, 289 (1887).
Sur ls déplacement de l'ammoniaque par la magnésie. *Ibid.*, p. 294.

Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau, les alcalis et les acides étendus. *Ibid.*, p. 317.
Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque. *Ibid.*, p. 332.
Recherches sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère. *Ibid.*, p. 341.
Sur les principes azotés de la terre végétale. *Ibid.*, p. 368.
Recherches sur l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale. *Ibid.*, p. 375.
Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale. *Annales* (6), XXV, 314 (1892).
Sur l'odeur propre de la terre. *Ibid.*, p. 334.

La terre végétale renferme des principes azotés comparables aux amides. Les uns résistent aux alcalis, surtout à froid, les autres sont plus ou moins facilement altérés par les réactifs acides ou alcalins. Le dernier terme de la simplification de cet azote amidé est l'ammoniaque. Mais il est très difficile de savoir si ce corps volatil préexiste ou non dans le sol. Si l'action des alcalis fixes altère les amides du sol, celle des acides étendus n'offre pas de garanties plus sérieuses.

Nous avons donc été amenés à faire d'abord une étude détaillée de la façon dont certains amides bien connus, urée, asparagine, oxamide, sont décomposés, soit au contact des acides, soit au contact des alcalis; il était important d'opérer d'abord sur de semblables corps, afin de pouvoir généraliser en toute sécurité lorsqu'il s'agit d'amides complexes encore mal définis. Or cette étude nous a prouvé que l'action d'un même acide en particulier varie d'intensité selon la nature de l'amide. Cette action croît rapidement avec la température et la concentration du réactif. Il existe des amides, tels que l'asparagine, que les alcalis dédoublent plus aisément que les acides.

Si on applique ces données à l'étude de la matière azotée du sol, on trouve que la vitesse du dédoublement de cette matière sous l'influence des acides — avec formation d'ammoniaque facilement dosable par ébullition avec de la magnésie — varie essentiellement: 1° avec la durée du contact de la terre avec l'acide; 2° avec la concentration de cet acide; 3° avec la température à laquelle on soumet le mélange. La matière azotée du sol se conduit donc bien comme un amide. Le sol peut contenir de petites doses d'ammoniaque sans qu'il soit possible de les estimer exactement. Cette ammoniaque est nitrifiée en grande partie au fur et

à mesure de sa production ; mais il arrive aussi, conformément à nos expériences, qu'une autre partie se dégage dans l'atmosphère. Boussingault avait attiré autrefois l'attention sur ce point.

Cette notion, entièrement nouvelle, de l'existence d'amides complexes constituant la matière organique de la terre végétale a encore été appuyée par nous en étudiant l'action successive des alcalis et des acides étendus et chauds sur la terre végétale et dosant après chaque attaque l'azote sous toutes ses formes.

§ 4. — ÉTUDE DE L'ÉTAT SOUS LEQUEL SE TROUVENT LES MATIÈRES MINÉRALES DANS LE SOL ET LES PLANTES

Sur l'état de la potasse dans lss plantes, le terreau et la terre végétale et sur son doeage. *Annales* (6), XIV, 86 (1888).

Sur le dosage de la chaux dans la terre, le terreau et les plantes. *Ibid.*, p. 114.

Sur les états du soufre dans les plantes, la terrs, ls terreau et sur son dosage. *Ibid.*, p. 119.

Sur la nature des composés sulfurée contenus dans le sol. *Annales* (6), XXV, 336 (1892).

Sur la présence et sur le rôle du soufre dans les végétaux. *Ibid.*, p. 341.

Sur les états du phosphore dans la terre, le terreau et les plantes et sur son dosage. *Annales* (6), XIV, 128 (1888).

Sur ls phosphore st l'acids phosphorique dans la végétation. *Ibid.*, p. 133.

Sur l'absorption des matiéres salines par lee végétaux. *Annales* (6), XVI 6 (1889).

Sur le dosags des matiéres minéralee contenues dans la terre végétale et sur leur rôle en agriculture ; méthodes d'analyss. *Annales* (6), XXV, 289 (1892).

Sur la silice dans les végétaux. *Annales* (6), XXVII, 145 (1892).

Sur la présence de l'alumins dans lss plantes et sur sa répartition. *Annales* (7), V, 429 (1895).

Dans cette série de recherches nous avons essayé de définir, d'une façon plus exacte que la chose n'avait été faite jusqu'ici, les différents états sous lesquels se rencontrent, dans la terre végétale, les principes minéraux indispensables à l'existence de la plante. Nous avons remplacé,

dans le dosage de ces principes, l'emploi ds divers réactifs à action incertaine (tel que celui de l'acide nitriqus bouillant dans le dosage de la potasse) par celui plus rationnel de dissolvants moins brutaux et plus capables d'éclairer l'agriculteur sur la quantité probable de ces principes minéraux qui sont à la disposition des plantss. C'est ainsi qus nous proposons de joindre à l'analyse des éléments *totaux* qui existent dans le sol ou le terreau une série ds dosages dans lesquels on ns fait usage soit que ds solvants neutres (eau ou eau chargée de gaz carbonique), soit d'acides très faibles dont l'actiou se rapproche de l'action naturelle des racinss sur les éléments minéraux du sol.

Nous avons également défini les formes multiples que le soufre et le phosphore affectent dans le sol et dans les végétaux, et nous y avons joint une étude complète de la silice chez certaines plantes.

§ 5. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENUES DANS LA TERRE VÉGÉTALE

Recherches sur les matiéres humiques. *Annales* (6), XXV, 364 (1892).
Rechercheе calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre. *Ibid.*, 403.
Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale. *Ibid.*, p. 420.
Sur le pouvoir absorbant de la terre et sur la fixation des sele ammoniacaux et des phosphates par l'acide humique. *Annales* (6), XXVII, 196 (1892).
Sur lee matières organiques constitutives du sol végétal. *Annales* (7), I, 173 (1894).

Ls rôle de la matière organique contenue dans le sol est multiple. L'acide humique, nom sous lequel on désigne en bloc cette matiërs organique, est un des facteurs principaux dans le *pouvoir absorbant* des terres vis-à-vis des matières fertilisantes.

La composition centésimale (moins l'azote) de cette matière se rapprochs beaucoup de cells de la matière noire qu'on obtient dans l'attaque des substances sucrées par un acide énergique. Aussi avons-nous exécuté une série d'expériences sur cette matière humique artificielle, afin de définir quelles étaient les substancss basiques et salines que cetts

matière était capable de fixer et de retenir. Nous avons étudié, dans cet ordre d'idées, l'action de l'oxygène et celle des alcalis (potasse et ammoniaque), sur l'acide humique artificiel, et nous avons montré que cet acide, oxydable comme l'humus lui-même des sols, contractait une sorte de combinaison très stable avec les alcalis, ne cédant que très difficilement ceux-ci à l'action prolongée même de l'eau bouillante. Nous avons également examiné l'action des phosphates et celle des sels ammoniacaux sur l'acide humique.

Les principes humiques extraits des sols offrent, comme nous le montrons dans la suite, des propriétés semblables à celles de l'acide humique artificiel, notamment en ce qui touche leur aptitude à former des composés potassiques insolubles ; ceux-ci résistent à l'action très prolongée des eaux naturelles. Le pouvoir absorbant des eols est ainsi défini. L'acide humique ne possède qu'une très faible influence vis-à-vis des sels alcalins stables proprement dits et ne leur enlève que des traces d'alcali.

§ 6. — RECHERCHES SUR LA RESPIRATION VEGÉTALE

Études sur la formation de l acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes. *Annales* (7), II, 293 (1894).

Ces études ont été entreprises pour essayer de faire la part qui revient, dans les échanges gazeux de la plante avec l'atmosphère, d'un côté à l'action chimique seule et, de l'autre, aux actions cellulaires et biologiques. La première série d'essais a été effectuée en mettant les feuilles au contact d'un excès d'eau, chauffant à 100° dans un courant soit de gaz hydrogène, pour n'étudier que les dédoublements qui se produisent indépendamment de toute oxydation, soit dans un courant d'air, pour observer de quelle façon ces dédoublements ont lieu sous une influence oxydante. On arrive à cette conclusion, c'est que le gaz carbonique dégagé résulte à la fois d'un dédoublement progressif, accompli même dans l'hydrogène, et d'une oxydation réalisée dans l'air, dont les effets s'ajoutent à ceux de la réaction précédente. Toutes ces réactione sont déterminées ou facilitées par la présence de l'eau.

Ces expériences présentent quelque intérêt lorsqu'on songe au mécanisme si compliqué de la respiration végétale.

2° CHIMIE GÉNÉRALE

§ 1. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE QUELQUES MATIÈRES SUCRÉES

Recherches sur la volatilité de l'acide lévulique. *Annales* (7), XI, 66 (1897).
Sur les transformations des sucres et sur l'acide lévulique. *Ibid.*, p. 71.
Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique. *Ibid.*, p. 150.
Recherches sur l'arabinose. *Ibid.*, p. 175.

Nos études sur les matières sucrées et leur transformation en matière humique nous ont amené à nous occuper d'un corps fort intéressant, l'acide lévulique $C^5H^8O^3$, qui est l'un des produits de dédoublement les plus simples des hexoses. Nous avons étudié sa volatilité, ainsi que sa chaleur de formation et celle de sa lactone.

Nous avons fait ensuite agir sur certains hydrates de carbone (glucose, galactose, maltose, etc.) des acides étendus en nous adressant de préférence à un acide fixe, l'acide phosphorique. Nous avons déterminé, dans des conditions variées de température et de concentration, les proportions relatives d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, d'acide formique et d'acide humique qui prennent naissance.

L'arabinose, traité par les acides étendus, donne lieu à trois ordres de réactions simultanées : formation de furfurol, formation d'acide humique, surtout en vase clos, formation lente de gaz carbonique, laquelle constitue une nouvelle propriété commune aux glucoses proprement dits et aux pentoses.

§ 2. — RECHERCHES SUR LES ACIDES PHOSPHORIQUES

Recherches sur l'acide phosphorique. Dosage de l'acide pyrophosphorique. *Annales* (7), XI, 181 (1897).

Sur les pyrophosphates magnésiens simples et complexes. *Ibid.*, p. 190.
Transformations de l'acide pyrophosphorique. *Ibid.*, p. 197.
Faits pour servir à l'histoire de l'acide métaphosphorique. *Ibid.*, p. 204.
Sur les réactions exercées à froid entre l'acide phosphorique et l'éther en présence de l'eau. Coefficients de partage. *Ibid.*, p. 210.
Nouvelles recherches sur le dosage de l'acide pyrophosphorique. *Compt. rend.* (1899), CXXIV, 261.

Cette série de recherches se rapporte aux transformations des différents acides phosphoriques les uns dans les autres. Un procédé de dosage de l'acide pyro-phosphorique, indiqué dans la Pharmacopée américaine, et auquel nous avons apporté de nombreux perfectionnements, nous a permis de pousser fort loin nos investigations. Nous montrons la stabilité de l'acide pyrophosphorique; sa transformation en acide *ortho* est incomparablement plus lente que celle de l'acide *méta*. Nos observations fournissent de nouvelles données pour l'étude des problèmes relatifs aux condensations moléculaires et aux déshydratations dont l'acide phosphorique présente les types et qui se retrouvent chez une multitude d'autres acides en chimie organique et même en chimie minérale.

L'étude de la réaction des acides, et celle de l'acide phosphorique en particulier, sur les sucres nous a conduit à l'emploi des coefficients de partage entre l'eau et l'éther pour définir et doser les produits de cette réaction, conformément à la méthode générale découverte autrefois par M. Berthelot.

§ 3. — HYDROXYLAMINE

Sur la chaleur de formation et sur les réactions de l'hydroxylamine. *Annales* (6), XXI, 482 (1890).

Voici les données relatives à ce corps :

Chaleur de dissolution de l'azotate d'hydroxylamine $AzO^3H.\ AzH^3O$ (vers 11°) = 5 Cal. 93.

Chaleur de neutralisation, + 9 Cal. 2.

Chaleur de formation à partir des éléments ($AzO^3H.AzH^3o = Az^2 + 2H^2O + O^2$) + 51 Cal. 41 (à volume constant), + 50 Cal. 29 (à pression constante).

Formation de l'hydroxylamine en solution étendue, + 23 Cal. 8.

3° CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE ANIMALE

Sur les chaleurs de formation et de combustion de divers principes azotés dérivés des matières albuminoïdes. *Annales* (6), XXII, 5 (1891).
Chaleur de combustion des principaux composés azotés contenus dans les êtres vivants, et son rôle dans la production de la chaleur animale. *Ibid.*, p. 25.
Nouvelles recherches sur les chaleurs de formation et de combustion de divers composés azotés ou autres. *Annales* (7), XVII, 433 (1899).

Les chaleurs de combustion des principaux amides dérivés des albuminoïdes (alanine, leucine, tyrosine, asparagine, acide hippurique, etc.) ont été déterminées dans la bombe calorimétrique, ainsi quo celles d'un grand nombre de matières albuminoïdes contenues soit dans les tissus animaux, soit dans les tissus végétaux.

Le tableau suivant résume nos résultats (en petites calories) :

Nom de la matière.	Chaleur de combustion pour 1gr de matière.	Chaleur de combustion pour 1gr carbone de la matière.	Pour 1gr carbone de la matière, l'azote étant éliminé sous forme d'urée.	Déficit (dans le cas de l'urée).
Abumine	5690	10991	9381	15 cent.
Fibrine	5532	10820	8970	17 »
Chair musculaire (dégraissée)	5731	10671	8841	17 »
Hémoglobine	5915	10617	8902	18 »
Caséine	5629	11080	9580	15 »
Osséine	5414	10806	8976	17 »
Chondrine	5346	10544	8924	15 »
Vitelline	5784,1	11166	8596	14 »
Jaune d'œuf	8124,2	12052	11632	5 »
Fibrine végétale	5836,5	10807	9047	16 »
Gluten brut	5994,8	10878	9338	14 »
Colle de poisson	5242	10800	8640	20 »
Fibroïne	5097	10599	8479	20 »
Laine	5567,3	11099	9009	19 »
Chitine	4655,5	9943	9043	9 »
Tunicine	4148,8	8978	8758	2,4 »

La valeur *moyenne* de la chaleur de combustion pour les corps albuminoïdes susceptibles de jouer un rôle alimentaire, albumine, fibrine, hémoglobine, chair musculaire, caséine, etc., est pour 1 gramme de matière de 5691 calories et, pour un poids de ces substances contenant 1 gramme de carbone, 10870 calories. La déperdition de chaleur due à l'élimination de l'azote sous forme d'urée s'élève, en moyenne, à 16 centimètres ou 1/6 environ de la chaleur de combustion totale de ces diverses substances.

Les données exposées dans ce travail comportent un grand nombre d'applications relativement à la chaleur animale.

Sur la fermentation du sang. *Annales* (6), XXVII, 165 (1892).

Abandonné à lui-même sans autre ensemencement que celui qui provient de l'air, le sang ne tarde pas à dégager des gaz. Quand on favorise la putréfaction de ce liquide en le maintenant aux environs de 35-40° et qu'on recueille tous les gaz, on trouve que, au bout de quatre mois, terme au delà duquel il n'y avait plus de dégagement, le seul gaz qui se soit échappé est l'anhydride carbonique, sans hydrogène ni azote. Les produits essentiels obtenus sont le gaz carbonique, l'ammoniaque, des acides gras volatils (propionique, butyrique, etc.) et des principes azotés fixes. Le carbone du gaz carbonique représente, à peu près, le douzième du carbone total du sang mis en expérience. Le dosage de l'azote sous ses différents états montre que les 2/3 de l'azote des principes protéiques du sang ont été changés en ammoniaque par la fermentation. La comparaison entre les doses d'acide carbonique et d'ammoniaque ainsi formées montre que ces deux corps ont été régénérés à équivalents sensiblement égaux, précisément comme dans la fermentation de l'urée, c'est-à-dire qu'il s'est formé du carbonate d'ammonium. Le dernier tiers de l'azote demeure, après fermentation, engagé dans des combinaisons fixes.

TABLE DES MATIÈRES

23-407. — Tours, imp. E. Arrault et Cie.